

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

# **Koordinationsverhalten von Polyphosphaten, -phosphonaten und -alkoholen mit Eisen(II)-Ionen**

Gergely Rozsa

aus

Budapest (Ungarn)

2018

# Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers betreut.

## Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel erarbeitet.

München, den 18. Juli 2018

Gergely Rozsa

Dissertation eingereicht am:	17.05.2018
1. Gutachter:	Prof. Dr. P. Klüfers
2. Gutachter:	Prof. Dr. H.-C. Böttcher
Mündliche Prüfung am:	20.06.2018

Diese Dissertation wurde in der Zeit von April 2013 bis Mai 2018 an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Koordinationschemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers durchgeführt.

*Ehre sei dem Vater und  
dem Sohn und  
dem Heiligen Geist  
wie im Anfang, so auch jetzt  
und alle Zeit und in Ewigkeit.*

*Amen.*

*Meiner Familie*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einführung</b>	<b>1</b>
1.1. Sauerstoffsäuren des Phosphors	1
1.2. NO – ein nicht-unschuldiger Ligand	13
1.3. Dissoziationskonstanten und Bruttobeständigkeitskonstanten	18
<b>2. Zielsetzung</b>	<b>22</b>
<b>3. Ergebnisse</b>	<b>26</b>
3.1. Experimente mit Polyphosphorsäuren und Polyphosphaten	26
3.1.1. Kristallstruktur von $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1)	26
3.2. Experimente mit Phosphonsäuren und Phosphonaten	31
3.2.1. Kristallstruktur von Ethylendiamin- <i>N,N</i> -bis(methylenphosphonsäure) (2)	32
3.2.2. Kristallstruktur von $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{ntmp})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3)	37
3.2.3. Kristallstruktur von $\text{Na}_{10}[\text{Fe}_2(\text{edtmp})_2] \cdot 44\text{H}_2\text{O}$ (4)	41
3.2.4. Alkalimetrische Untersuchung von Aminmethylenphosphonsäuren	46
3.2.4.1. <i>N</i> -Phosphonomethyliminodiessigsäure ( $\text{H}_4\text{pmida}$ )	47
3.2.4.2. <i>N,N</i> -Bis(phosphonomethyl)glycin ( $\text{H}_5\text{bpmg}$ )	52
3.2.4.3. Nitrilotris(methylenphosphonsäure) ( $\text{H}_6\text{ntmp}$ )	58
3.2.4.4. <i>N</i> -Phosphonomethylglycin ( $\text{H}_3\text{pmg}$ )	64
3.2.4.5. Iminobis(methylenphosphonsäure) ( $\text{H}_4\text{ibmp}$ )	69
3.2.4.6. Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) ( $\text{H}_8\text{edtmp}$ )	74
3.2.4.7. Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure) ( $\text{H}_{10}\text{dtpmp}$ )	79
3.2.5. Aminmethylenphosphonsäuren als Liganden in $\{\text{FeNO}\}^7$ -Komplexen	84
3.2.5.1. Raman-Spektroskopie	84
3.2.5.2. Infrarot-Spektroskopie	89
3.2.5.3. UV/Vis-Spektroskopie	91
3.2.5.4. Raman-Spektroskopie am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)	95
3.3. Experimente mit Amincarbonsäuren und Aminalkoholen	99
3.3.1. Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{bicin})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6)	99

3.3.2. Kristallstruktur von [Fe <sub>12</sub> (μ <sub>4</sub> -O) <sub>4</sub> (μ-OH) <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -theed) <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]SO <sub>4</sub> · x H <sub>2</sub> O ( <b>7</b> )	102
<b>4. Diskussion</b>	<b>104</b>
4.1. Kristallisation von Triphosphatoferraten	104
4.2. Kristallisation von Phosphonatoferraten	104
4.3. Titration von Aminmethylenphosphonsäuren	110
4.4. Raman-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie an {FeNO} <sup>7</sup> -Komplexen mit Aminmethylenphosphonsäuren	114
4.5. Amincarboxylate und Aminalkohole als Liganden	115
<b>5. Zusammenfassung</b>	<b>116</b>
<b>6. Experimenteller Teil</b>	<b>119</b>
6.1. Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechniken	119
6.2. Apparatur zur Einleitung von NO in Reaktionssysteme	119
6.3. Titrationsen	120
6.4. Analytische Methoden	121
6.5. Verwendete Chemikalien	124
6.6. Darstellung von methanolischem Eisentriflat: Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4 MeOH	127
6.7. Darstellung von Eisentriflat in Acetonitril: Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4 MeCN	127
6.8. Darstellung von PPN-Triflat: (PPN)OTf	127
6.9. Experimente mit Triphosphat	128
6.9.1. Darstellung von Triphosphorsäure	129
6.9.2. Darstellung von Na <sub>3</sub> FeP <sub>3</sub> O <sub>10</sub> · 9 H <sub>2</sub> O ( <b>1</b> )	129
6.10. Darstellung von Na <sub>12</sub> [Fe(hedpH <sub>-4</sub> ) <sub>3</sub> ] · x H <sub>2</sub> O	130
6.11. Versuche mit Aminmethylenphosphonaten	130
6.11.1. Versuche mit Nitrilotris(methylenphosphonsäure) [H <sub>6</sub> ntmp]	131
6.11.2. Versuche mit Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) [H <sub>8</sub> edtmp]	135
6.11.3. Versuche mit Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure) [H <sub>10</sub> dtpmp]	138
6.11.4. Versuche mit <i>N,N</i> -Bis(phosphonomethyl)glycin [H <sub>5</sub> bpmg]	140
6.11.5. Versuche mit <i>N</i> -Phosphonomethyliminodiessigsäure [H <sub>4</sub> pmida]	143

6.11.6. Versuche mit Ethylendiamin- <i>N,N</i> -bis(methylenphosphonsäure) [H <sub>4</sub> edbmp].....	146
6.11.7. Versuche mit <i>N</i> -Phosphonomethylglycin [H <sub>3</sub> pmg] und Imino- bis(methylenphosphonsäure) [H <sub>4</sub> ibmp].....	148
6.12. Umsetzungen von Amincarbonsäuren und Aminalkoholen mit Eisen(II)-Salzen.....	151
6.12.1. Umsetzung von H <sub>4</sub> bicin mit FeSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O.....	151
6.12.2. Umsetzung von theed mit FeSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O.....	151
<b>7. Anhang</b> .....	<b>152</b>
7.1. Spektroskopischer Anhang.....	152
7.2. Kristallographischer Anhang.....	165
<b>8. Literaturverzeichnis</b> .....	<b>178</b>

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1-1:</b> Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen und Phosphan im allgemeinen Überblick.....	2
<b>Abbildung 1-2:</b> Strukturformeln von <i>ortho</i> - und <i>meta</i> -Polyphosphorsäuren.....	3
<b>Abbildung 1-3:</b> Strukturformeln biologisch relevanter Phosphonsäuren, die in der Biosynthese sowohl als primäre Metabolite als auch als Quelle von Phosphaten gelten.....	6
<b>Abbildung 1-4:</b> Strukturformeln von Fosfomycin und Phosphinotrycin, die im Stoffwechsel als sekundäre Metaboliten wirken.....	7
<b>Abbildung 1-5:</b> Reaktionsmechanismus nach ARBUZOW, X stellt ein Halogenatom dar, R und R' repräsentieren Alkyl- oder Arylgruppen.....	8
<b>Abbildung 1-6:</b> Strukturformeln von industriell hergestellten und genutzten Phosphonsäuren.....	9
<b>Abbildung 1-7:</b> Koordinationsmöglichkeiten einer Carboxylat- (C1–C9) und einer Phosphonatgruppe (P1–P18).....	11
<b>Abbildung 1-8:</b> MO-Diagramm von Stickstoffmonoxid, gerechnet mit TPSSh als Funktional, def2-TZVP als Basissatz und Dispersionskorrektur.....	15
<b>Abbildung 1-9:</b> Bindungswinkel von NO <sup>+</sup> , NO <sup>•</sup> und NO <sup>−</sup> an einem Metallzentrum M.....	16
<b>Abbildung 1-10:</b> Strukturformeln von Nitrosylferrat(II)-Komplexen mit Amincarboxylaten.....	17
<b>Abbildung 2-1:</b> Strukturformeln der eingesetzten Polyphosphor- und Phosphonsäuren.....	23
<b>Abbildung 2-2:</b> Strukturformeln von H <sub>3</sub> bicin und theed.....	24
<b>Abbildung 3-1:</b> ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von Na <sub>3</sub> [Fe(P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] · 9 H <sub>2</sub> O (1).....	27
<b>Abbildung 3-2:</b> ORTEP -Darstellung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in Na <sub>3</sub> [Fe(P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] · 9 H <sub>2</sub> O (1).....	28
<b>Abbildung 3-3:</b> DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von Na <sub>3</sub> [Fe(P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] · 9 H <sub>2</sub> O (1) mit intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.....	30
<b>Abbildung 3-4:</b> ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von Ethylendiamin- <i>N,N</i> -bis(methylenphosphonsäure) (2).....	33

<b>Abbildung 3-5:</b> ORTEP-Darstellung der Elementarzelle der Ethylendiamin- <i>N,N</i> -bis(methylenphosphonsäure) (2) mit den intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.....	34
<b>Abbildung 3-6:</b> DIAMOND-Abbildung der Elementarzelle der Ethylendiamin- <i>N,N</i> -bis(methylenphosphonsäure) (2) mit intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.....	35
<b>Abbildung 3-7:</b> ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{ntmp})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (3).....	37
<b>Abbildung 3-8:</b> ORTEP-Darstellung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{ntmp})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (3).....	38
<b>Abbildung 3-9:</b> DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{ntmp})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (3) mit intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.....	40
<b>Abbildung 3-10:</b> ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von $\text{Na}_{10}[\text{Fe}_2(\text{edtmp})_2] \cdot 44 \text{H}_2\text{O}$ (4).....	42
<b>Abbildung 3-11:</b> POV-Ray-Darstellung eines Ausschnitts von $[\text{Fe}_2(\text{edtmp})_2]^{10-}$ .....	43
<b>Abbildung 3-12:</b> Titrationsverlauf und Titrationsgrad von <i>N</i> -Phosphonomethyliminodiessigsäure mit und ohne $\text{FeSO}_4$ .....	47
<b>Abbildung 3-13:</b> Speziesverteilungsdiagramm von $\text{H}_4\text{pmida}$ .....	48
<b>Abbildung 3-14:</b> Speziesverteilung von $\text{H}_4\text{pmida}$ mit $\text{FeSO}_4$ .....	49
<b>Abbildung 3-15:</b> Titrationsverlauf und Titrationsgrad von $\text{H}_5\text{bpmg}$ mit und ohne $\text{FeSO}_4$ .....	52
<b>Abbildung 3-16:</b> Speziesverteilung von $\text{H}_5\text{bpmg}$ .....	53
<b>Abbildung 3-17:</b> Speziesverteilung von $\text{H}_5\text{bpmg}$ mit $\text{FeSO}_4$ .....	55
<b>Abbildung 3-18:</b> Titrationsverlauf und Titrationsgrad von $\text{H}_6\text{ntmp}$ mit und ohne $\text{FeSO}_4$ .....	58
<b>Abbildung 3-19:</b> Speziesverteilungsdiagramm von $\text{H}_6\text{ntmp}$ .....	59
<b>Abbildung 3-20:</b> Speziesverteilung von $\text{H}_6\text{ntmp}$ mit $\text{FeSO}_4$ .....	61
<b>Abbildung 3-21:</b> Titrationsverlauf und Titrationsgrad von $\text{H}_3\text{pmg}$ mit und ohne $\text{FeSO}_4$ .....	64
<b>Abbildung 3-22:</b> Speziesverteilung von $\text{H}_3\text{pmg}$ .....	65
<b>Abbildung 3-23:</b> Speziesverteilung von $\text{H}_3\text{pmg}$ mit $\text{FeSO}_4$ .....	67
<b>Abbildung 3-24:</b> Titrationsverlauf und Titrationsgrad von $\text{H}_4\text{ibmp}$ mit und ohne $\text{FeSO}_4$ .....	69

<b>Abbildung 3-25:</b> Speziesverteilung von $H_4ibmp$ .....	70
<b>Abbildung 3-26:</b> Speziesverteilung von $H_4ibmp$ mit $FeSO_4$ .....	72
<b>Abbildung 3-27:</b> Titrationsverlauf und Titrationsgrad von $H_8edtmp$ mit und ohne $FeSO_4$ .....	74
<b>Abbildung 3-28:</b> Speziesverteilung von $H_8edtmp$ .....	75
<b>Abbildung 3-29:</b> Speziesverteilung von $H_8edtmp$ mit $FeSO_4$ .....	77
<b>Abbildung 3-30:</b> Titrationsverlauf und Titrationsgrad von $H_{10dtpmp}$ mit und ohne $FeSO_4$ .....	79
<b>Abbildung 3-31:</b> Speziesverteilung von $H_{10dtpmp}$ .....	80
<b>Abbildung 3-32:</b> Speziesverteilung von $H_{10dtpmp}$ mit $FeSO_4$ .....	82
<b>Abbildung 3-33:</b> Raman-Spektrum einer Lösung aus $Fe(ClO_4)_2$ , $ntmp$ , $NaOH$ und $NO$ sowie einer Lösung aus $FeSO_4$ , $edtmp$ , $NaOH$ und $NO$ .....	85
<b>Abbildung 3-34:</b> Raman-Spektrum einer Lösung aus $Fe(ClO_4)_2$ , $ntmp$ und $NaOH$ .....	86
<b>Abbildung 3-35:</b> Raman-Spektrum einer Lösung aus $NO$ in $D_2O$ .....	87
<b>Abbildung 3-36:</b> Raman-Spektrum einer Lösung aus $Fe(ClO_4)_2$ , Glyphosat, $NaOH$ und $NO$ und einer Lösung aus $FeSO_4$ , $ibmp$ , $NaOH$ und $NO$ .....	88
<b>Abbildung 3-37:</b> FT/IR-Spektrum einer Lösung aus $Fe(ClO_4)_2$ , $ntmp$ , $NaOH$ und $NO$ .....	89
<b>Abbildung 3-38:</b> FT/IR-Spektrum einer Lösung aus $Fe(ClO_4)_2$ , Glyphosat, $NaOH$ und $NO$ und einer Lösung aus $FeSO_4$ , $ibmp$ , $NaOH$ und $NO$ .....	90
<b>Abbildung 3-39:</b> UV/Vis-Spektrum einer Lösung aus $Fe(ClO_4)_2$ , $ntmp$ , $NaOH$ und $NO$ .....	92
<b>Abbildung 3-40:</b> UV/Vis-Spektrum einer Lösung aus $Fe(ClO_4)_2$ , Glyphosat, $NaOH$ und $NO$ unmittelbar nach Einleiten von $NO$ -Gas in die Eisen- Glyphosat-Lösung sowie 24 Stunden nach Einleiten von $NO$ -Gas in die Eisen-Glyphosat-Lösung.....	93
<b>Abbildung 3-41:</b> Proben für gepulste Raman-Messungen; entionisiertes Wasser, Reaktionslösung aus $edtmp$ , $FeSO_4$ , $NaOH$ und $NO$ und Reaktionslösung ohne $NO$ .....	95
<b>Abbildung 3-42:</b> Raman-Spektrum einer Reaktionslösung aus $edtmp$ , $FeSO_4$ , $NaOH$ und $NO$ , verglichen mit einer Reaktionslösung ohne $NO$ und mit entionisiertem Wasser ohne Edukte.....	96
<b>Abbildung 3-43:</b> Raman-Spektrum einer 10 mM, 50 mM und 100 mM $Fe^{II}$ - $NO$ -Lösung des Nd:YAG-Lasers.....	98

<b>Abbildung 3-44:</b> ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von [Fe(H <sub>2</sub> bicin) <sub>2</sub> ] · H <sub>2</sub> O (5).....	100
<b>Abbildung 3-45:</b> DIAMOND-Darstellung eines Ausschnitts aus der Elementarzelle von [Fe(H <sub>2</sub> bicin) <sub>2</sub> ] · H <sub>2</sub> O (5) mit intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.....	101
<b>Abbildung 3-46:</b> POV-Ray-Darstellung von [Fe <sub>12</sub> (μ <sub>4</sub> -O) <sub>4</sub> (μ-OH) <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -theed) <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]SO <sub>4</sub> · x H <sub>2</sub> O (6).....	103
<b>Abbildung 4-1:</b> ORTEP- und POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von [Fe(hedpH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>10-</sup> (A).....	105
<b>Abbildung 4-2:</b> POV-RAY-Darstellung der Molekülstruktur von [Fe <sub>8</sub> (ntmp) <sub>8</sub> ] <sup>32-</sup> (B).....	108
<b>Abbildung 4-3:</b> Dissoziationsschema von H <sub>4</sub> pmida in wässriger Lösung.....	111
<b>Abbildung 6-1:</b> Apparatur zur Einleitung von NO in Reaktionslösungen.....	119
<b>Abbildung 6-2:</b> Aufbau für gepulste Laser-Raman-Spektroskopie mit einer Laserwellenlänge von 532 nm.....	122
<b>Abbildung 7-1:</b> <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum von Triphosphorsäure H <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> .....	152
<b>Abbildung 7-2:</b> FT-IR-Spektrum aus der Reaktionslösung von ntmp und edtmp mit FeSO <sub>4</sub> , NaOH und NO.....	153
<b>Abbildung 7-3:</b> FT-IR-Spektrum aus der Reaktionslösung von Glyphosin und Glyphosat mit FeSO <sub>4</sub> , NaOH und NO.....	154
<b>Abbildung 7-4:</b> FT-IR-Spektrum aus der Reaktionslösung von edbmp sowie dtpmp mit FeSO <sub>4</sub> , NaOH und NO.....	155
<b>Abbildung 7-5:</b> FT-IR-Spektrum aus der Reaktionslösung von pmida und ibmp mit FeSO <sub>4</sub> , NaOH und NO.....	156
<b>Abbildung 7-6:</b> UV/Vis-Spektrum aus der Reaktionslösung von ntmp und edtmp mit FeSO <sub>4</sub> , NaOH und NO.....	157
<b>Abbildung 7-7:</b> UV/Vis-Spektrum aus der Reaktionslösung von Glyphosin und Glyphosat mit FeSO <sub>4</sub> , NaOH und NO.....	158
<b>Abbildung 7-8:</b> UV/Vis-Spektrum aus der Reaktionslösung von edbmp und dtpmp mit FeSO <sub>4</sub> , NaOH und NO.....	159
<b>Abbildung 7-9:</b> UV/Vis-Spektrum aus der Reaktionslösung von pmida und ibmp mit FeSO <sub>4</sub> , NaOH und NO.....	160
<b>Abbildung 7-10:</b> Raman-Spektrum aus der Reaktionslösung von ntmp und edtmp FeSO <sub>4</sub> , NaOH und NO.....	161
<b>Abbildung 7-11:</b> Raman-Spektrum aus der Reaktionslösung von Glyphosin und Glyphosat mit FeSO <sub>4</sub> , NaOH und NO.....	162

<b>Abbildung 7-12:</b> Raman-Spektrum aus der Reaktionslösung von edbmp und dtpmp mit $\text{FeSO}_4$ , NaOH und NO .....	163
<b>Abbildung 7-13:</b> Raman-Spektrum aus der Reaktionslösung von pmida und ibmp mit $\text{FeSO}_4$ , NaOH und NO .....	164
<b>Abbildung 7-14:</b> DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von $\text{Na}_3\text{FeP}_3\text{O}_{10}$ (1).....	169
<b>Abbildung 7-15:</b> DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von Ethylendiamin- <i>N,N</i> -bis(methylenphosphonsäure) (2).....	170
<b>Abbildung 7-16:</b> DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{ntmp})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3).....	171
<b>Abbildung 7-17:</b> DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von $\text{Na}_{10}[\text{Fe}_2(\text{edtmp})_2] \cdot 44 \text{H}_2\text{O}$ (4).....	172
<b>Abbildung 7-18:</b> DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{bicin})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5).....	173
<b>Abbildung 7-19:</b> DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Fe}_{12}(\mu_4\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4(\mu_4\text{-theed})_4(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (6).....	174
<b>Abbildung 7-20:</b> DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Fe}_{12}(\mu_4\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4(\mu_4\text{-theed})_4(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (6).....	175
<b>Abbildung 7-21:</b> DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von $\text{Na}_{10}[\text{Fe}(\text{Hhedp})_3] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (A).....	176
<b>Abbildung 7-22:</b> DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von $\text{Na}_{24}[\text{Fe}_8(\text{ntmp})_8] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (B).....	177



## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 3-1:</b> Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in (1)	29
<b>Tabelle 3-2:</b> Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in (2)	36
<b>Tabelle 3-3:</b> Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in (3)	39
<b>Tabelle 3-4:</b> Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in (4)	44
<b>Tabelle 3-5:</b> Dissoziationskonstanten von $\text{H}_4\text{pmida}$	49
<b>Tabelle 3-6:</b> Logarithmierte Beständigkeitskonstanten mit $\text{H}_4\text{pmida}$	50
<b>Tabelle 3-7:</b> Beständigkeitskonstanten $K$ von Komplexspezies mit $\text{pmida}$ und $\text{Fe}^{2+}$	51
<b>Tabelle 3-8:</b> Dissoziationskonstanten von $\text{H}_5\text{bpmg}$	54
<b>Tabelle 3-9:</b> Logarithmierte Beständigkeitskonstanten mit $\text{H}_5\text{bpmg}$	56
<b>Tabelle 3-10:</b> Beständigkeitskonstanten $K$ von Komplexspezies mit Glyphosin und $\text{Fe}^{2+}$	57
<b>Tabelle 3-11:</b> Dissoziationskonstanten von $\text{H}_6\text{ntmp}$	60
<b>Tabelle 3-12:</b> Logarithmierte Beständigkeitskonstanten mit $\text{H}_6\text{ntmp}$	62
<b>Tabelle 3-13:</b> Beständigkeitskonstanten $K$ von Komplexspezies mit $\text{ntmp}$ und $\text{Fe}^{2+}$	63
<b>Tabelle 3-14:</b> Dissoziationskonstanten von $\text{H}_3\text{pmg}$	66
<b>Tabelle 3-15:</b> Logarithmierte Beständigkeitskonstanten mit $\text{H}_3\text{pmg}$	68
<b>Tabelle 3-16:</b> Dissoziationskonstanten von $\text{H}_4\text{ibmp}$	71
<b>Tabelle 3-17:</b> Logarithmierte Beständigkeitskonstanten mit $\text{H}_4\text{ibmp}$	73
<b>Tabelle 3-18:</b> Dissoziationskonstanten von $\text{H}_8\text{edtmp}$	76
<b>Tabelle 3-19:</b> Logarithmierte Beständigkeitskonstanten mit $\text{H}_8\text{edtmp}$	78
<b>Tabelle 3-20:</b> Dissoziationskonstanten von $\text{H}_{10}\text{dtmp}$	81
<b>Tabelle 3-21:</b> Logarithmierte Beständigkeitskonstanten mit $\text{H}_{10}\text{dtmp}$	83

<b>Tabelle 3-22:</b> Wellenzahlen von N–O- (IR) und Fe–N-Schwingungen (Raman) sowie Wellenlängen von Absorptionsbanden (UV/Vis) der Reaktionslösungen aus Fe <sup>2+</sup> , Aminmethylenphosphonsäure, NaOH und NO.....	94
<b>Tabelle 3-23:</b> Nachweisgrenzen für die Fe <sup>II</sup> -NO-Lösungen, berechnet aus den Signalintensitäten der Fe <sup>II</sup> -NO-Bande im Verhältnis zum Rauschen und extrapoliert auf einen Puls des Nd:YAG-Lasers.....	98
<b>Tabelle 3-24:</b> Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in (5).....	101
<b>Tabelle 6-1:</b> Eingesetzte Reagenzien und Lösemittel.....	125
<b>Tabelle 6-2:</b> Übersicht der Versuche mit ntmp als Ligand.....	132
<b>Tabelle 6-3:</b> Übersicht der Versuche mit edtmp als Ligand.....	136
<b>Tabelle 6-4:</b> Übersicht der Versuche mit dtpmp als Ligand.....	139
<b>Tabelle 6-5:</b> Übersicht der Versuche mit Glyphosin als Ligand.....	141
<b>Tabelle 6-6:</b> Übersicht der Versuche mit pmida als Ligand.....	144
<b>Tabelle 6-7:</b> Übersicht der Versuche mit edbmp als Ligand.....	147
<b>Tabelle 6-8:</b> Übersicht der Versuche mit Glyphosat als Ligand.....	149
<b>Tabelle 7-1:</b> Kristallographische Daten von Na <sub>3</sub> Fe[(P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] · 9 H <sub>2</sub> O (1) und [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ][Co(H <sub>2</sub> O)(ntmpH <sub>-6</sub> )] · 5 H <sub>2</sub> O (3).....	165
<b>Tabelle 7-2:</b> Kristallographische Daten von Ethylendiamin- <i>N, N</i> -bis(methylenphosphonsäure (2) und Na <sub>10</sub> [Fe <sub>2</sub> (edtmp) <sub>2</sub> ] (4) .....	166
<b>Tabelle 7-3:</b> Kristallographische Daten von [Fe(H <sub>2</sub> bicin) <sub>2</sub> ] · H <sub>2</sub> O (5) und [Fe <sub>12</sub> (μ <sub>4</sub> -O) <sub>4</sub> (μ-OH) <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -theed) <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]SO <sub>4</sub> · <i>x</i> H <sub>2</sub> O (6).....	167
<b>Tabelle 7-4:</b> Kristallographische Daten von Na <sub>10</sub> [Fe(Hhedp) <sub>3</sub> ] · <i>x</i> H <sub>2</sub> O (A) und Na <sub>24</sub> [Fe <sub>8</sub> (ntmp) <sub>8</sub> ] · <i>x</i> H <sub>2</sub> O (B).....	168

## Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptoratom
Äq	Äquivalent
arb. un.	<i>arbitrary unit</i>
ATP	Adenosintriphosphat
bicin	<i>N,N</i> -Bis(hydroxyethyl)glycin
bnida	Benzyliminodiacetat
bpmg	<i>N,N</i> -Bisphosphonomethylglycin (Glyphosin)
cts	<i>counts</i>
CWÜ	Übereinkommen über das Verbot der Entwicklung, Herstellung, Lagerung und des Einsatzes chemischer Waffen und über die Vernichtung solcher Waffen (29. April 1997)
D	Donoratom
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dipic	Dipicolinsäure
DMF	Dimethylformamid
dtpmp	Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonat)
edbmp	Ethylendiaminbis(methylenphosphonat)
edda	Ethylendiamindiacetat
edta	Ethylendiamintetraacetat
edtmp	Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonat)
Glyphosat	<i>N</i> -Phosphonomethylglycin
Glyphosin	<i>N,N</i> -Bisphosphonomethylglycin
hedp	1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat
hedtra	2-Hydroxyethylethylendiamin- <i>N,N'</i> -triacetat
heida	Hydroxyethyliminodiacetat
ibmp	Iminobis(methylenphosphonat)
ida	Iminodiacaetat

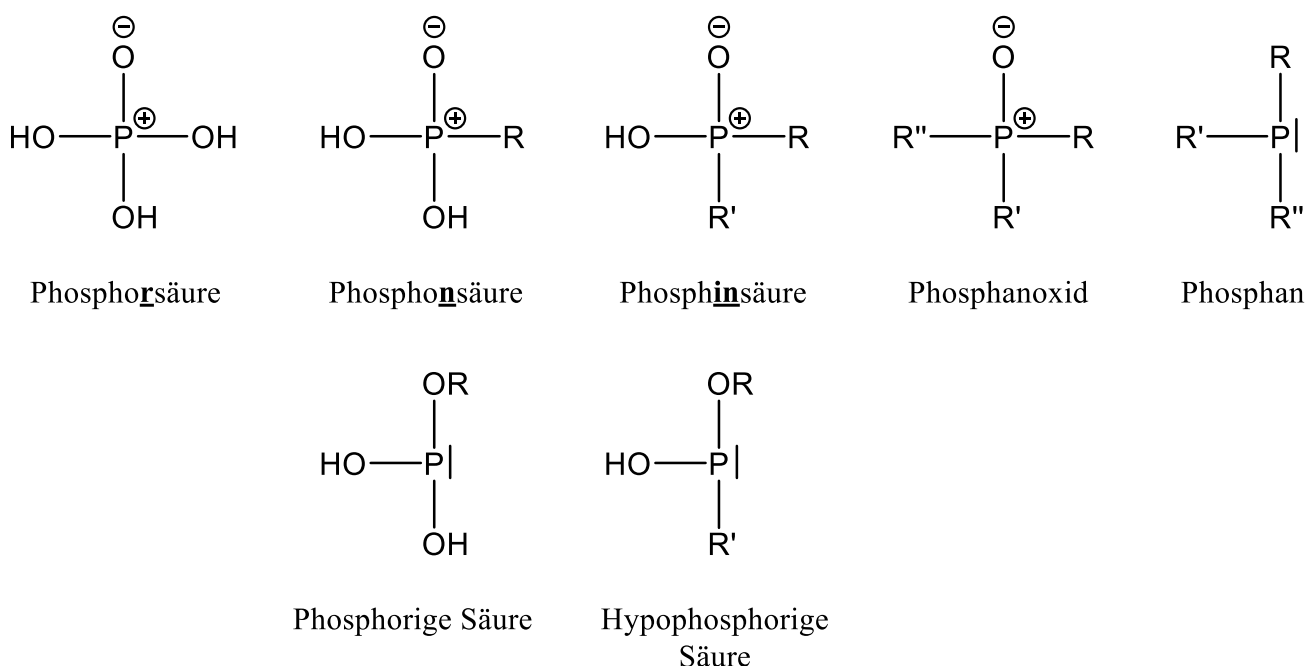
IR	Infrarot
L	Ligand
Laser	<i>light amplification by stimulated emission of radiation</i>
LMCT	<i>ligand to metal charge transfer</i>
M	Metall
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
nta	Nitrilotriacetat
ntmp	Nitrilotris(methylenphosphonat)
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>
OTf	Triflat [Trifluormethylsulfonat]
PEP	Phosphoenolpyruvat
PepM	Phosphoenolpyruvatmutase
pmg	<i>N</i> -Phosphonomethylglycin (Glyphosat)
pmida	<i>N</i> -Phosphonomethyliminodiacetat
PPN	Bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium
Solv	Solvent [Solventmolekül]
theed	<i>N,N'</i> -Tetrakis(hydroxyethyl)ethylendiamin
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	<i>Ultraviolet/Visible</i>
WHO	<i>World Health Organization</i> (Weltgesundheitsorganisation)

# 1. Einführung

## 1.1. Sauerstoffsäuren des Phosphors

Ende des 17. Jahrhunderts entdeckte Hennig BRAND einen neuartigen Stoff, der im Dunkeln leuchtete. Er gewann ihn durch Eindampfen von Harn und durch Glühen des Rückstandes unter Luftausschluss. Wenige Jahre später wurde dem unbekannten Stoff, der aufgrund seiner Eigenschaften für großes Aufsehen sorgte, der Name *phosphorus* gegeben, der sich aus dem Griechischen für „Lichtträger“ ableiten lässt. Durch die Arbeiten von A. L. LAVOISIER konnte das heute als Phosphor bekannte Produkt der Zersetzung des Harns als chemisches Element identifiziert werden. Urin enthält Natriumammoniumhydrogenphosphat  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ , das durch das Glühen mit dem durch die Verkohlung organischer Verbindungen erhaltenen Kohlenstoff zu elementarem Phosphor reduziert wird.<sup>[1,2]</sup> Phosphor ist allotrop, er kommt in verschiedenen Modifikationen vor. Die bekannteste ist der von BRAND gefundene weiße Phosphor. Dieser besteht aus  $\text{P}_4$ -Tetraedern und ist in einigen unpolaren, organischen Lösemitteln, wie Benzol, löslich. Bei Temperaturen über  $880^\circ\text{C}$  bildet er zu elementarem Stickstoff isovalenzelektronische  $\text{P}_2$ -Einheiten. Wird weißer Phosphor, der sich in Luftatmosphäre teils unter leichtem Erwärmen selbst entzündet, unter Luftausschluss auf etwa  $250^\circ\text{C}$  erhitzt, entsteht der sogenannte rote Phosphor, der im Gegensatz zur weißen Modifikation ungiftig, aber auch unreaktiver ist. Roter Phosphor ist aus einem polymeren Netzwerk von Phosphoratomen aufgebaut. Wird er über einen längeren Zeitraum bei  $550^\circ\text{C}$  erhitzt, so wandelt er sich in eine kristalline Struktur um, die aufgrund ihrer Farbe auch als violetter Phosphor, oder aber nach ihrem Entdecker als Hittorf'scher Phosphor bezeichnet wird. Aus einer Schmelze von weißem Phosphor unter hohem Druck und in Anwesenheit von Quecksilber als Katalysator kann schwarzer Phosphor erhalten werden. Dieser setzt sich aus übereinander gestapelten, gewellten Schichten zusammen und ist noch weniger reaktiv als die drei zuvor genannten Modifikationen.<sup>[3]</sup> M. RUCK *et al.* beobachteten bei der Sublimation von rotem Phosphor unter Einsatz von Iod als Katalysator einen sogenannten faserigen Phosphor, der strukturell dem Hittorf'schen Phosphor ähnelt.<sup>[4]</sup>

Phosphor selbst kommt in der Natur nicht elementar, sondern aufgrund seiner starken Oxophilie in Form von Phosphaten und Hydrogenphosphaten vor. Beispiele hierfür sind Apatite wie Fluorapatit,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , oder Hydroxylapatit,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ .<sup>[1]</sup> Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen lassen sich in Abhängigkeit von den funktionellen Gruppen R, die an das Phosphoratom binden, in Klassen einteilen. Einen Überblick hierfür gibt Abbildung 1-1.

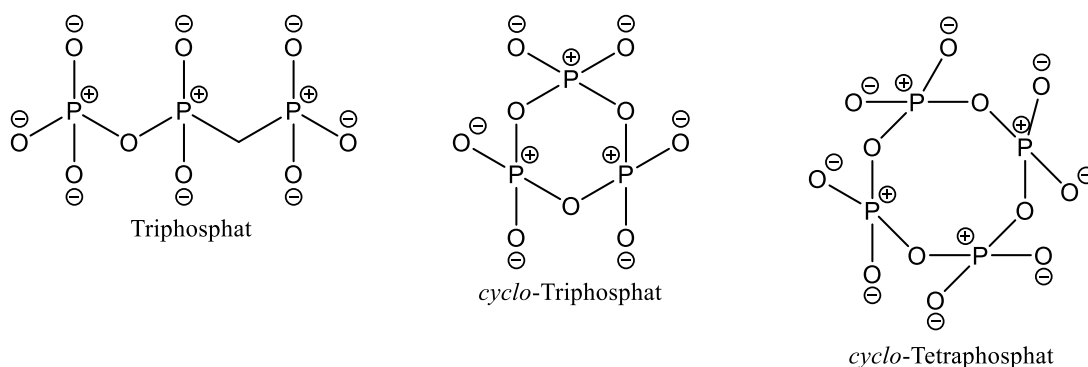


**Abbildung 1-1:** Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen und Phosphan im allgemeinen Überblick.

Den Beginn macht Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ihre Salze sowie mögliche Ester. Hier besitzt Phosphor die Oxidationsstufe +V und ist von vier Sauerstoffatomen umgeben. Ersetzt man nun gedanklich eine der OH-Gruppen der Phosphorsäure durch einen organischen Rest R, wobei dieser auch ein einzelnes H-Atom sein kann, so gelangt man zur Klasse der Phosphonsäuren und Phosphonate. Durch Tautomerie kann R statt direkt an Phosphor auch an ein unprotoniertes Sauerstoffatom binden, sodass das Phosphoratom ein freies Elektronenpaar erhält. Dieses Molekül heißt dann für den Fall, dass R lediglich ein Proton ist, phosphorige Säure, die entsprechenden Salze Phosphite. Das Phosphoratom zeigt hier die Oxidationsstufe +III. Setzt man die Reihe weiter fort, indem eine weitere Hydroxyl-Funktion der Phosphorsäure durch einen organischen Rest ausgetauscht wird, so erreicht man die Phosphinsäure. Erneute tautomere Umlagerung von R ergibt die hypophosphorige Säure oder den zugehörigen Ester. Die Substitution der letzten OH-Gruppe am Phosphor führt zu Phosphanoxid und ein weiterer Reduktionsschritt schließlich zu Phosphan,  $\text{PR}_3$ .

Phosphorsäure und Phosphate finden insbesondere in der Landwirtschaft als Düngemittel Anwendung. Hierfür wird Calciumphosphat mit Schwefelsäure versetzt, um daraus calciumsulfathaltiges Calciumdihydrogenphosphat zu gewinnen, das den Namen „Superphosphat“ trägt. Wird  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  statt mit Schwefelsäure mit Phosphorsäure umgesetzt, so kann „Tripel-superphosphat“,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , hergestellt werden. Mit Salpetersäure erhält man das sogenannte „Nitrophosphat“.<sup>[3]</sup> Durch kontrollierte Zugabe von Wasser zu  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , aber auch durch Wasser-

abspaltung durch Erhitzen der Phosphorsäure können Kondensate entstehen, die Polyphosphorsäuren heißen und auch in biologisch relevanten Molekülen wie beispielsweise Adenosin-triphosphat (ATP), vorkommen. In ihrer wasserreichsten Form, den kettenförmigen Polyphosphorsäuren, lautet die allgemeine Zusammensetzung  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ . Wichtige Vertreter hierbei sind Triphosphorsäure und Diphosphorsäure, die auch Pyrophosphorsäure genannt wird. Wird ein weiteres  $H_2O$ -Molekül abgetrennt erhält man die *cyclo*-Polyphosphorsäuren mit der allgemeinen Summenformel  $H_nP_nO_{3n}$  oder  $(HPO_3)_n$ . Diese liegen in einer ringförmigen Struktur vor, die Werte für  $n$  finden sich meist zwischen 3 und 7. Abbildung 1-2 zeigt Beispiele für Strukturformeln von Anionen einiger bekannter Polyphosphorsäuren.<sup>[3,5,6]</sup>



**Abbildung 1-2:** Strukturformeln der Triphosphorsäure und von *cyclo*-Polyphosphorsäuren.<sup>[3]</sup>

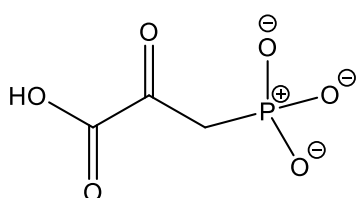
E. THILO und H. GRUNZE untersuchten den Einfluss von Kationen auf die Bildung von Polyphosphorsäuren bei thermischer Entwässerung und stellten fest, dass im Falle der Alkali- und Ammoniumdihydrogenphosphate als Edukte hochmolekulare, kristalline Polyphosphate entstehen, nur bei Natrium gibt es mit *cyclo*-Triphosphat als Produkt eine Ausnahme.<sup>[7,8]</sup> Sie beobachteten ferner, dass hochgeladene Kationen ebenfalls die Bildung hochmolekularer *catena*-Polyphosphate begünstigen, während Kationen mittlerer Größe wie  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  und  $Ni^{2+}$  zur Entstehung von *cyclo*-Polyphosphaten beitragen.<sup>[9]</sup> Mit  $Co^{3+}$  als Zentralmetall sind bereits Komplexe mit *cyclo*-Tetraphosphat als Ligand bekannt. *Cyclo*-Triphosphat zeigt dagegen eine leichte Hydrolysierbarkeit.<sup>[10]</sup> Koordinationsverbindungen aus Pentaphosphat  $P_5O_{16}^{7-}$  und  $Ga^{3+}$  konnten von LESAGE *et al.* strukturell charakterisiert werden.<sup>[11]</sup> Die chemischen Eigenschaften von Di- und Triphosphat wurden umfangreich untersucht. Ersteres wurde in seiner zweifach protonierten Form in Verbindungen mit Alkalimetall- und zweifach positiv geladenen Übergangsmetall-Kationen wie  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  und  $Zn^{2+}$ , röntgenographisch analysiert. Dabei wird die oktaedrische Koordination des 3d-Metalls von zwei  $H_2P_2O_7^{2-}$ -Einheiten und zwei Wassermolekülen beo-

bachtet. Die Oktaeder bilden räumlich eine kettenförmige Struktur.<sup>[12–17]</sup> Ohne Koordination von H<sub>2</sub>O oder anderen Lösemittelmolekülen wirken vollständig deprotonierte Diphosphat-Anionen auch als Brückenliganden und können an drei Metallzentren gleichzeitig binden.<sup>[18–20]</sup> Ähnlich verhält sich auch Triphosphat, das einfach oder zweifach protoniert mit Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup> und Ga<sup>3+</sup> bevorzugt kantenverknüpfte Oktaeder ausbildet.<sup>[21–27]</sup> Insbesondere mit Cu<sup>2+</sup> bildet das P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>5-</sup>-Anion stabile Komplexe, mit den Erdalkalimetallionen Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> und Ba<sup>2+</sup> dagegen weniger.<sup>[28]</sup> Doppelsalze aus Natrium- sowie Co<sup>2+</sup>- oder Ni<sup>2+</sup>-Kationen ergeben eine einkernige Komplexverbindung, in der der Triphosphat-Ligand facial an das zweiwertige Metallzentrum koordiniert.<sup>[29]</sup> Als Nachteil von Polyphosphorsäuren wird ihre Empfindlichkeit bezüglich Hydrolyse angesehen. Sowohl im Alkalischen als auch im Sauren können die Phosphatketten und -ringe zu Monophosphat zersetzt werden. M. WATANABE untersuchte hierfür das Verhalten der wässrigen Lösungen von Di- und Triphosphat in Gegenwart von Ameisensäure oder Essigsäure bzw. Dioxan und beobachtete, dass die Hydrolyse der Polyphosphate mit Dioxan in der Lösung am schnellsten einsetzte und ablief. Er folgerte daraus, dass Wasserstoffbrücken, die in Anwesenheit von Säuren bevorzugt ausgebildet werden, die Nukleophilie der Wassermoleküle herabsetzen, so dass ein nukleophiler Angriff an einem der Phosphoratome dadurch erschwert ist.<sup>[30]</sup> Wie G. KURA überprüfte auch WATANABE den Einfluss von Metallkationen in der Lösung auf die Hydrolyse von Polyphosphaten. Beide stellten fest, dass im Falle von Alkalimetallen Li<sup>+</sup> die Hydrolyse am meisten begünstigt wird, K<sup>+</sup> diese dagegen vielmehr verzögert. Im Falle von Cu<sup>2+</sup>-Ionen wird die Zersetzung der Polyphosphate beschleunigt, vor allem bei höheren pH-Werten. Al<sup>3+</sup>-Kationen unterstützen die Hydrolyse sowohl im Sauren als auch im Basischen. Allgemein aber wird beobachtet, dass, je höher der pH-Wert der Polyphosphatlösungen ist, umso höher auch ihre Hydrolyserate ist. Im Gegensatz zu Alkali-hydroxiden werden Polyphosphate bei Tetramethylammoniumhydroxid als Base langsamer zersetzt. Dies wird durch die Wechselwirkung der Phosphatsauerstoffatome mit den Alkalimetallen begründet, die – wie bereits bei den sauren Lösungen erkannt – die Elektronendichte am Phosphor soweit verringern, dass ein nukleophiler Angriff eines Wassermoleküls ermöglicht wird. Dieser Reaktionsschritt wird von WATANABE als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Mechanismus der Hydrolyse von Polyphosphaten gesehen.<sup>[31–35]</sup> Auch an einem Anionenaustauscherharz reagieren sowohl das Diphosphat als auch Triphosphat ähnlich schnell zu Monophosphat wie in einer basischen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung. *Cyclo*-Triphosphat allerdings erweist sich am Ionenaustauscher als stabiler.<sup>[36,37]</sup> Auch organische Lösemittel, wie Methanol, Ethanol oder Aceton haben einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse. Je unpolarer das Molekül, umso größer ist dieser.<sup>[38]</sup> Die Zersetzung von Polyphosphaten kann durch <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Für Verbindungen, in denen Phosphor in der Oxidationsstufe +V vorkommt, wurde eine

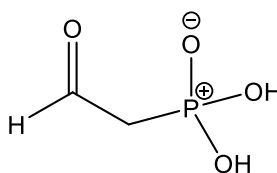


starke Abhängigkeit der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten vom pH-Wert der jeweiligen Lösungen wahrgenommen. Um die entsprechenden Signale von verschiedenen Polyphosphaten in einem Spektrum voneinander unterscheiden zu können, wurde für Di- und Triphosphat von I. B. RUBIN ein optimaler pH-Wert zwischen 8,4 und 8,7 ermittelt. Sauerstoffverbindungen des Phosphors in der Oxidationsstufe +III, zu deren Vertreter die Phosphonsäuren und Phosphonate zählen, zeigen in  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren eine höhere Stabilität sowohl im Sauren als auch im Basischen.<sup>[39,40]</sup>

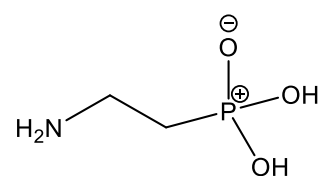
Phosphonsäuren und Phosphonate liegen im tautomeren Gleichgewicht mit phosphoriger Säure/Phosphiten vor, das jedoch stark auf die Seite der Phosphonsäuren bzw. Phosphonate verschoben ist. Diese zeichnen sich durch eine Bindung zwischen dem Phosphoratom und einem Wasserstoff- oder Kohlenstoffatom eines organischen Restes aus. Phosphite sind hauptsächlich in Form von Organylderivaten bekannt. So wird beispielsweise Triphenylphosphit als Stabilisator (Antioxidans) in Kunststoffen, Gummis und Schmierölen verwendet. Trimethyl- und Triethylphosphit finden als Edukte in der Herstellung von Insektiziden und tierärztlichen Produkten ihren Einsatz.<sup>[1]</sup> Betrachtet man die Bindungsdissoziationsenergien von P–O- und P–C-Bindungen, so sind erstere im Falle von Organophosphaten um etwa 70 bis 100 kJ mol<sup>-1</sup> stärker, zumal sie auch geringeres Dipolmoment haben als letztere.<sup>[41,42]</sup> Allerdings beziehen sich Bindungsdissoziationsenergien auf homolytische Bindungsspaltungen. Bei heterolytischen Bindungsspaltungen zeigen sich Phosphonate stabiler als entsprechende Phosphorsäureester. Diese thermische Stabilität und Beständigkeit von Phosphonsäure und Phosphonaten gegen Hydrolyse wird auch in der Natur im Stoffwechsel genutzt.<sup>[43]</sup> Sie stellen primäre und sekundäre Metabolite dar und eröffnen damit eine Vielzahl von Reaktionen in der Biosynthese von Phosphonaten. Ihre Bedeutung für den Metabolismus liegt auch darin, dass sie als funktionelle Gruppen Phosphorsäuremonoester oder Carboxylate als metabolische Intermediate nachahmen können und damit als bioaktive Moleküle fungieren. Sie dienen aber auch als Phosphorspeicher, um in einem letzten Schritt des Stoffwechsels zu Phosphaten oxidiert zu werden. Dies ist vor allem für Organismen von großer Wichtigkeit, die in einer Umgebung leben, in der keine natürlichen Phosphate vorkommen. Einen Überblick über Phosphonsäuren, die in der Biochemie als primäre Metaboliten gelten, gibt Abbildung 1-3.<sup>[44]</sup>



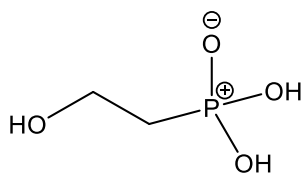
Phosphonopyruvat



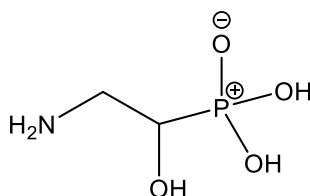
Phosphonoacetaldehyd



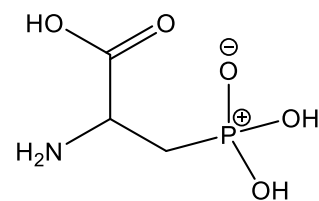
2-Aminoethylphosphonsäure



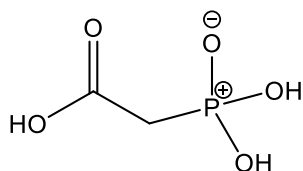
2-Hydroxyethylphosphonsäure



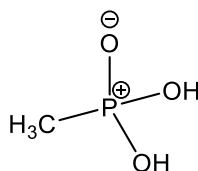
1-Hydroxy-2-aminoethylphosphonsäure



Phosphonoalanin



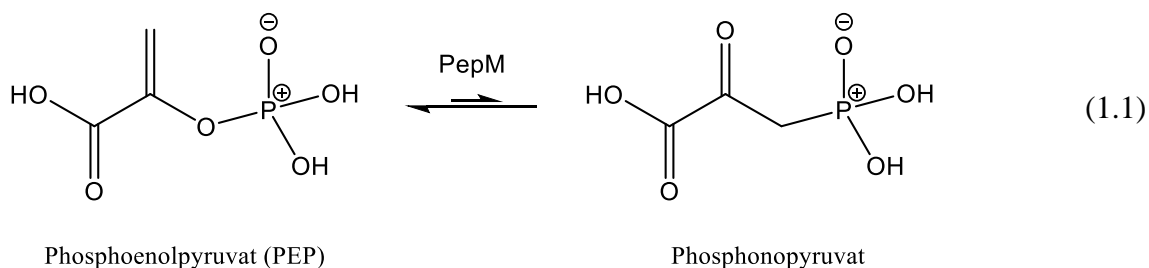
Phosphonoessigsäure



Methylphosphonsäure

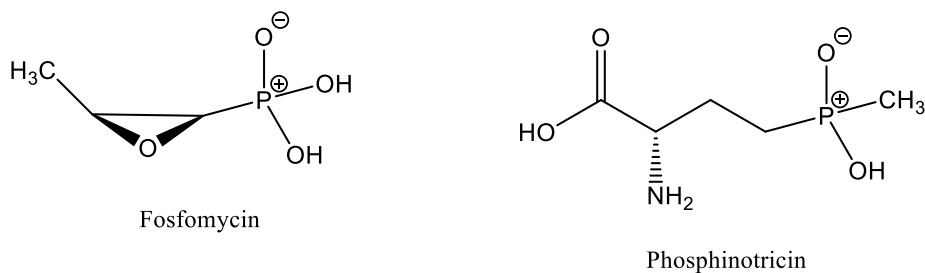
**Abbildung 1-3:** Strukturformeln von biologisch relevanten Phosphonsäuren, die in der Biosynthese sowohl als primäre Metabolite als auch als Quelle für Phosphate gelten.<sup>[44]</sup>

Der Zugang zu diesen einfachen Phosphonsäuren erfolgt über das Gleichgewicht zwischen Phosphoenolpyruvat (PEP) und Phosphonopyruvat, das um einen Faktor 500 auf die Seite von PEP verschoben ist.<sup>[45]</sup>



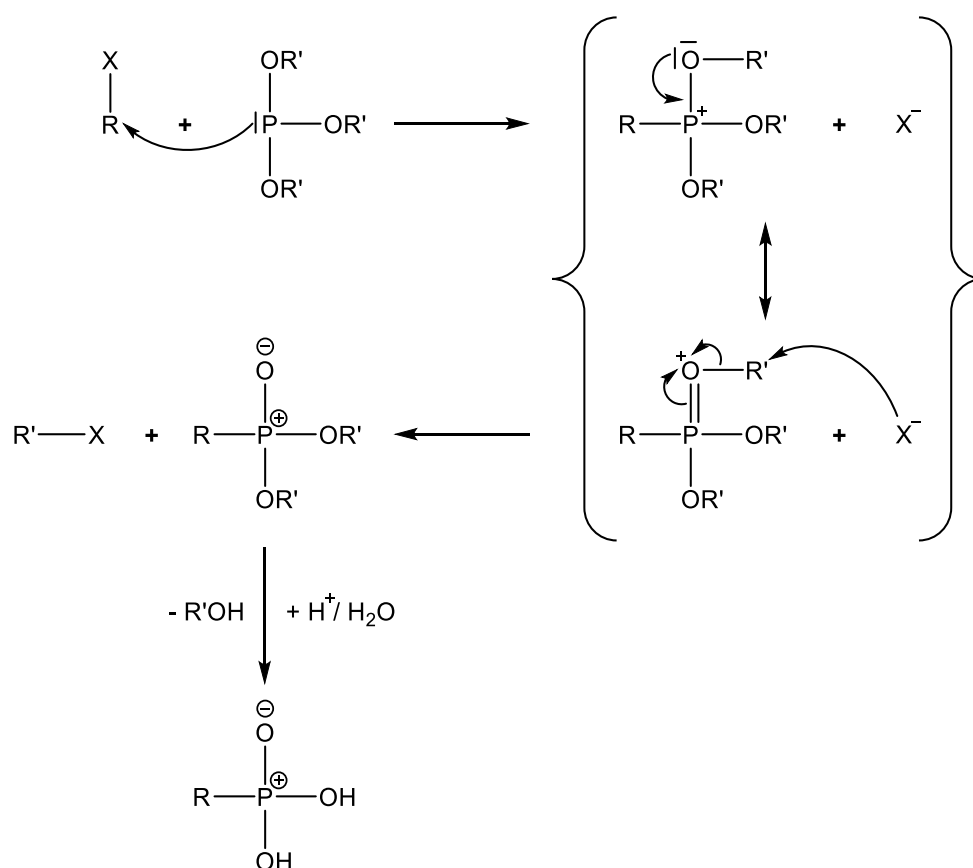
Um die Lage des Gleichgewichts auf die Seite der Phosphonsäure zu verschieben, nutzt die Natur das Enzym Phosphoenolpyruvatmutase (PepM) als Katalysator und koppelt die Bildung des Phosphonopyruvats mit einem irreversiblen Reaktionsschritt, um auf diese Weise weitere

biosynthetisch wichtige Phosphonsäuren, die auch primäre oder bereits sekundäre Metabolite sind, zu gewinnen. Unter diesen weiterführenden Einwegreaktionen sind Decarboxylierungen, Transaminierungen und Aldolreaktionen zu verstehen, die unter anderem zu den komplexeren Bausteinen im Stoffwechsel Fosfomycin und Phosphinotricin, siehe Abbildung 1-4, führen.



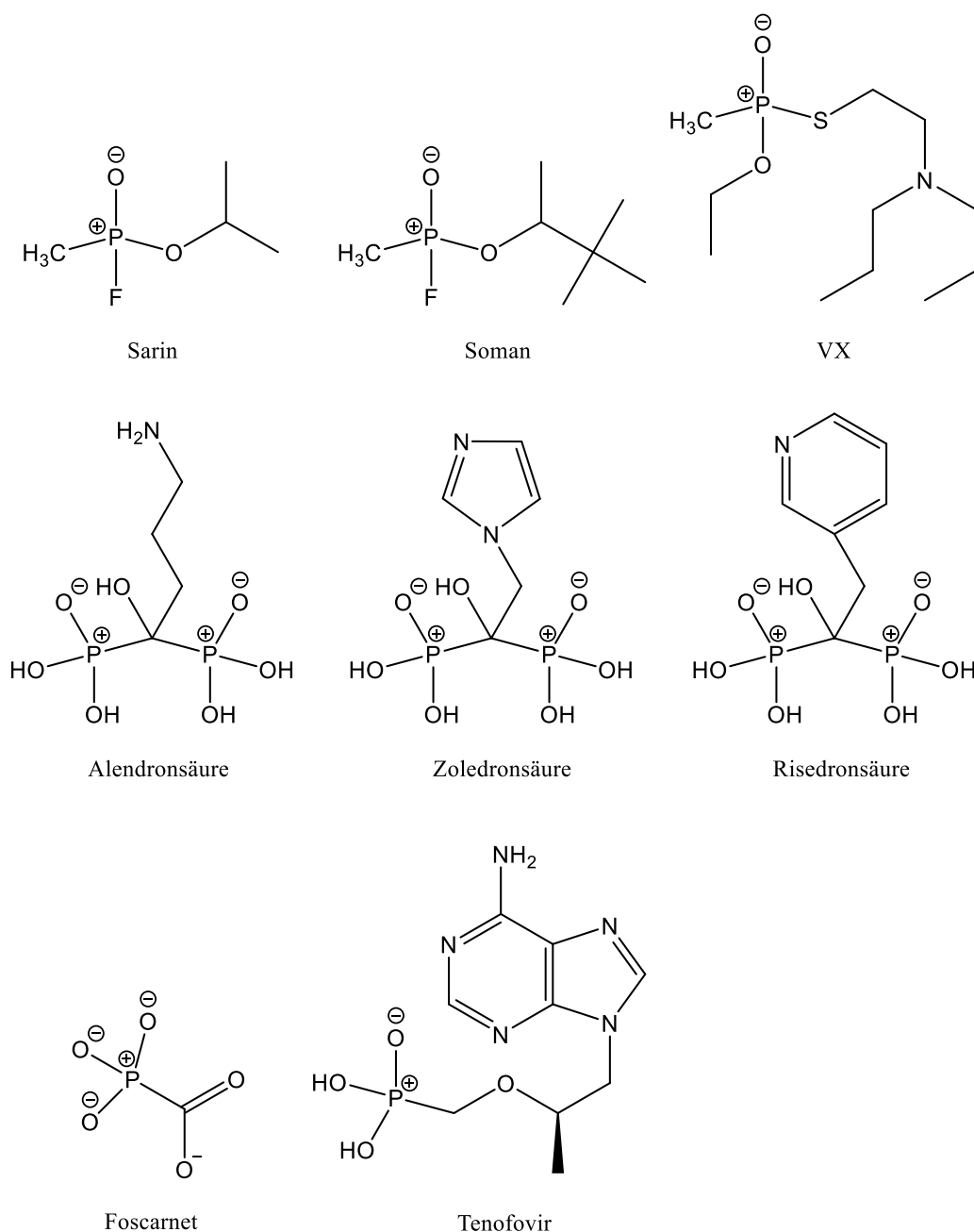
**Abbildung 1-4:** Strukturformeln von Fosfomycin und Phosphinotricin, die im Stoffwechsel als sekundäre Metaboliten wirken.<sup>[44]</sup>

Die meisten als sekundäre Stoffwechselprodukte vorkommenden Phosphonsäuren wirken als Antibiotika. Fosfomycin wird in der Behandlung von Harnwegsinfektionen eingesetzt. Phosphinotricin, auch als Glufosinat bekannt, dagegen findet als Herbizid bei genetisch veränderten Samen Verwendung, die selbst resistent gegenüber diesem sind.<sup>[44]</sup> Neben ihrer Bioaktivität spielen auch industriell hergestellte Phosphonsäuren und Phosphonate eine wichtige Rolle. Es gibt verschiedene Möglichkeiten der Synthese, wie beispielsweise mit Hilfe einer GRIGNARD-Verbindung oder durch eine Synthese nach MICHAELIS und BECKER<sup>[46]</sup>, aber auch die Reaktion nach CLAY führt zu Phosphonsäuren. Die bekannteste Methode der Herstellung ist aber die Umlagerung nach ARBUZOW, die aus Abbildung 1-5 zu entnehmen ist.<sup>[46]</sup>



**Abbildung 1-5:** Reaktionsmechanismus nach ARBUZOW, X stellt ein Halogenatom dar, R und R' repräsentieren Alkyl- oder Arylgruppen.<sup>[46,47]</sup>

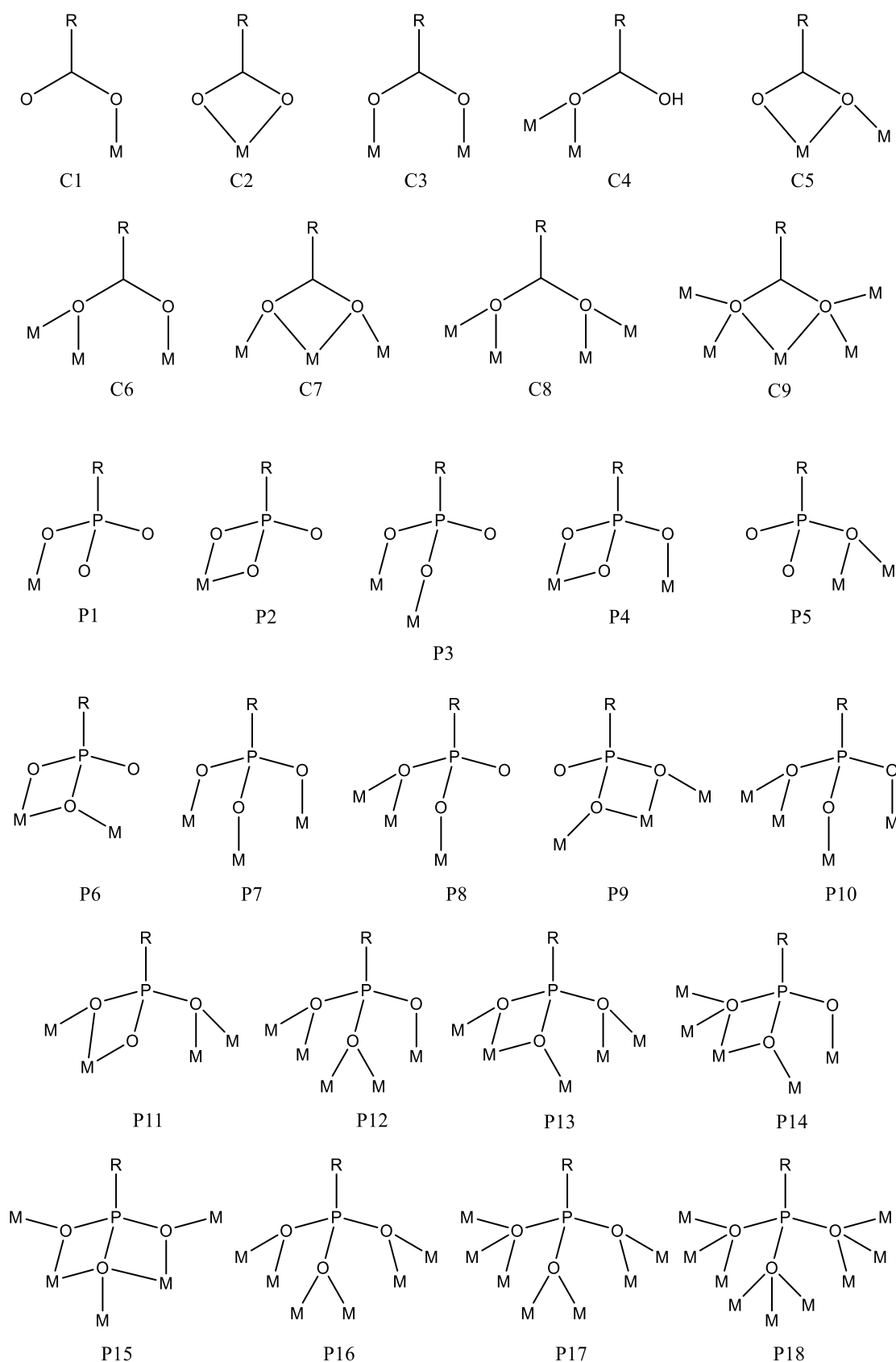
Bei der ARBUZOW-Reaktion wird ein Alkyl- oder Arylhalogenid mit einem Triester der Phosphorigen Säure umgesetzt. Das freie Elektronenpaar am Phosphoratom greift als Nukleophil das Kohlenstoffatom an, an dem das Halogen gebunden ist. Dabei entsteht ein Phosphoniumhalogenid als Übergangszustand, der unter Ausbildung einer Doppelbindung zwischen dem Phosphor und einem der Ester-Sauerstoffatome mit einem Oxonium-Kation in Mesomerie steht. Schließlich bindet das freie Halogenid den organischen Rest des Oxonium-Sauerstoffs. Der so erhaltene Phosphonsäureester kann durch wässrig-saure Aufarbeitung in die freie Phosphonsäure umgesetzt werden.<sup>[47]</sup> Je nach Variation des an das Phosphoratom bindenden organischen Restes kann eine Vielfalt an synthetischen Produkten erschlossen werden. In Abbildung 1-6 ist eine Auswahl von bekannten Vertretern zusammengestellt.



**Abbildung 1-6:** Strukturformeln von industriell hergestellten Phosphonsäuren.<sup>[44]</sup>

Sarin, Soman und VX sind als chemische Kampfstoffe, im Speziellen als Nervenkampfstoffe, bekannt. Aufgrund ihrer Ähnlichkeit zum Neurotransmitter Acetylcholin wirken sie als irreversible Inhibitoren der Acetylcholinesterase.<sup>[44]</sup> Spätestens seit dem Übereinkommen über das Verbot der Entwicklung, Herstellung, Lagerung und des Einsatzes chemischer Waffen und über die Vernichtung solcher Waffen (kurz: CWÜ) vom 29. April 1997 beschränkt sich auch die Forschung im Besonderen auf die schnelle Identifikation, die effiziente Dekontamination sowie

die nachhaltige Vernichtung dieser Verbindungen.<sup>[48–50]</sup> Die Diphosphonsäuren Alendronsäure, Zoledronsäure, Risedronsäure, aber auch die 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, mit Trivialnamen auch als Etidronsäure und abgekürzt als hedp bezeichnet, werden als Derivate des Pyrophosphats in der Behandlung von Osteoporose angewandt. Foscarnet, das dem Diphosphat ebenfalls ähnlich erscheint, hemmt virale DNA-Polymerasen und kann somit gegen Herpes eingesetzt werden. Tenofovir wird von der Weltgesundheitsorganisation WHO als wichtiges Arzneimittel zur Behandlung von HIV und Hepatitis B eingestuft.<sup>[51]</sup> Nach Abspaltung von Phosphaten in der Zelle wirkt Tenofovir aufgrund seines den Desoxynukleotidphosphaten ähnlichen Molekülbaus als Inhibitor von viralen reversen Transkriptasen.<sup>[44]</sup> Phosphonsäuren, die an ein Stickstoffatom gebunden sind, sogenannte Aminmethylenphosphonsäuren, werden aufgrund ihrer chelatisierenden Wirkung häufig als Liganden in der Koordinationschemie genutzt. Ein Beispiel hierfür ist die Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure), kurz edtmp, die ein Homologes der vielfach bei komplexometrischen Titrationen benötigten Ethylendiamintetraessigsäure (edta) ist. Die Eigenschaften dieser Phosphonsäuren, insbesondere in Komplexverbindungen mit  $\text{Fe}^{2+}$  als Zentralmetall, werden in Kapitel 3 und 4 näher erläutert. Phosphonsäuren, vor allem aber in ihrer deprotonierten Form als Phosphonate, bieten durch ihre drei Sauerstoffatome eine Vielzahl an Koordinationsmöglichkeiten, nicht zuletzt weil sie selbst zwischen drei Metallzentren als Brückenliganden auftreten können. Dies wird bei vergleichbaren Carboxylat-Derivaten weniger beobachtet. Abbildung 1-7 stellt eine Übersicht der verschiedenen Bindungsmöglichkeiten von Phosphonaten und Carboxylaten dar.



**Abbildung 1-7:** Koordinationsmöglichkeiten einer Carboxylat- (C1–C9) und einer Phosphonatgruppe (P1–P18); Ladungen wurden zur besseren Übersicht weggelassen.<sup>[46,52–56]</sup>

Die Koordination eines Metallzentrums ist bei Carboxylat und Phosphonat zunächst sehr ähnlich. Die Strukturen C1 und P1 entsprechen einander genauso wie C2, P2 und C3, P3. Obwohl auch Carboxylat-Gruppen in der Lage sind als Brückenliganden zu wirken, wird dieses Charakteristikum häufiger bei Phosphonaten festgestellt, sodass hier sowohl mit d- als auch mit f-Elementen mehrkernige Komplexverbindungen bekannt sind.<sup>[46]</sup> Im Falle von Eisen reagiert  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit *tert*-Butylphosphonsäure, Triethylamin und 3-(2-Hydroxyphenyl)pyrazol zu einem vierkernigen Komplex. Hexanuklear ist das Produkt aus  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , *tert*-Butylphosphonsäure, Acetylaceton und Kaliummethanolat. Zehn Metallzentren lassen sich aus  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , *tert*-Butylphosphonsäure und Pyridin verknüpfen. Den räumlich größten der Eisen-Phosphonat-Cluster bildet eine Koordinationsverbindung mit 36 Eisenzentren, hergestellt aus  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  und 2-Pyridylphosphonsäure. Durch gezielte Mischung von Phosphonaten mit Carboxylaten als Liganden lässt sich die Zahl der Metallzentren steuern. Der Einsatz von ein- oder zweizähligen Liganden, wie Pyridin oder Acetylaceton, verhindert eine Polymerisation.<sup>[46,57–75]</sup> Außer Monophosphonsäuren sind auch Polyphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (hedp) von besonderem Interesse. Neben ihrer Funktion in der Medizin als Therapeutikum für Osteoporose kann sie mit ihren beiden Phosphonatgruppen durch Koordination an zweiwertige Metallkationen wie  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$ , komplexe Netzwerke aufbauen, die in der Photovoltaik genutzt werden.<sup>[76–84]</sup> Polymere Strukturen werden erreicht, wenn einzelne Methylenphosphonsäure-Bausteine über Amin-Stickstoffatome miteinander verknüpft werden. Auf diese Weise gelangt man zu den zuvor angesprochenen Aminmethylenphosphonsäuren, zu deren wichtigsten Vertretern Nitrilotris(methylenphosphonsäure) (ntmp) und Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) (edtmp) zählen. Erstere besteht aus einem Stickstoffatom, das drei  $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ -Einheiten bindet. Ihre Struktur wurde bereits 1967 durch DALY und WHEATLEY beschrieben.<sup>[85]</sup> Die Komplexchemie von ntmp wurde sowohl über Titrations in wässriger Lösung als auch durch Hydrothermalsynthese von Einkristallen untersucht.<sup>[86–96]</sup> Ersetzt man eine der drei Methylenphosphonsäuregruppen durch eine Carboxymethylgruppe, gelangt man zu *N,N*-Bis(phosphonomethyl)glycin, auch Glyphosin genannt. Auch diese Carboxy-Phosphonsäure-Mischverbindung weist eine interessante Koordinationseigenschaft auf, die sich zahlreich in der Literatur niederschlägt.<sup>[97–102]</sup> Die weitere Substitution einer Methylenphosphonsäure- durch eine Carboxymethylfunktion führt zur *N*-Phosphonomethyliminodiessigsäure, kurz: pmida. In einer russisch-sprachigen Publikation von 1982 wird von einer röntgenographisch ermittelten Molekülstruktur berichtet.<sup>[103]</sup> Zusammen mit Eisen(II)-Kationen in wässriger Lösung ist pmida in der Lage ein vernetztes Koordinationspolymer auszubilden.<sup>[104]</sup> Auf pmida folgt durch den Tausch der letzten Methylenphosphonsäure gegen eine Carboxymethylgruppe die Nitrilotriessigsäure ( $\text{H}_3\text{nta}$ ), eine reine Aminocarbonsäure. Neben der Struktur der reinen Ethylendiamintetrakis-

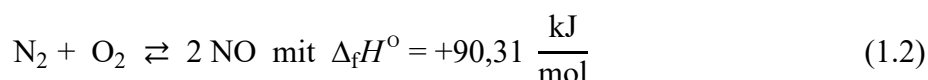


(methylenphosphonsäure) von POLYANCHUK wurden auch Salze von edtmp untersucht.<sup>[105,106]</sup> Der Chelateffekt dieser Tetraphosphonsäure wird auch in der Medizin angewandt, vor allem als Komplex mit  $^{177}\text{Lu}$  in der Behandlung von schmerzhaften Knochenmetastasen.<sup>[107]</sup> Ein weiterer verbreiteter Vertreter von Aminmethylenphosphonsäuren ist das oft als Herbizid eingesetzte *N*-Phosphonomethylglycin, das als Glyphosat weltweites Aufsehen erlangte, nicht zuletzt aufgrund der Unsicherheit, ob es sich hierbei um eine kanzerogene Verbindung handelt oder nicht. Obwohl die Molekülstruktur der reinen Säure schon seit 1981 bekannt ist, wurden die Alkalimetallsalze von Glyphosat als Anion sowie Koordinationsverbindungen mit zweiwertigen Metallzentren wie  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  erst zu Beginn des 21. Jahrhunderts strukturell charakterisiert.<sup>[108–113]</sup> Ähnlich verhält es sich mit dem homologen Molekül Iminobis(methylenphosphonsäure), auch als ibmp abgekürzt. D. KONG *et al.* untersuchten ibmp als reine Säure in wässriger Lösung sowie in Gegenwart von 2,2'-Bipyridin, 4,4'-Bipyridin, 4,4'-Trimethylenbipyridin und einem hexaazamakrozyklischen Kronenether.<sup>[114]</sup>

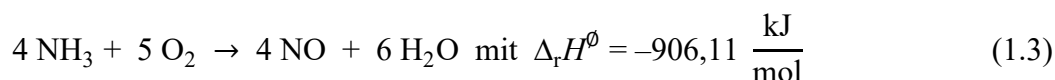
Die Vergleichbarkeit von Aminmethylenphosphonsäuren in ihren Koordinationseigenschaften mit entsprechenden Amincarbonsäuren beschränkt sich allerdings nicht nur auf strukturelle Informationen, sondern legt auch die Vermutung nahe, dass auch das Verhalten gegenüber anderen Liganden in einem heteroleptischen Komplex ähnlich sein könnte. Konkret bedeutet dies, dass aufgrund der Tatsache, dass Amincarbonsäuren, wie edta und nta, mit Eisen(II)-Kationen und gasförmigem Stickstoffmonoxid stabile Nitrosylferrate(II) bilden können, auch die hiervon abzuleitenden Aminmethylenphosphonsäuren, edtmp und ntmp, geeignet sein sollten zu analogen Koordinationsverbindungen mit NO und  $\text{Fe}^{2+}$  zu reagieren. Die Lösungsuntersuchungen von VAN ELDIK zur Stabilität von Nitrosylferraten(II) bestätigen zumindest diese Annahme.<sup>[115]</sup>

## 1.2. NO – ein nicht-unschuldiger Ligand

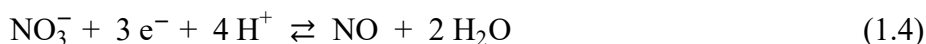
Stickstoffmonoxid NO ist ein farbloses und giftiges Gas, das aufgrund der endothermen Reaktionsbedingung nur durch Aufwenden von Energie in Form von hoher Temperatur und elektrischem Lichtbogen nach Gleichung 1.2 aus den Elementen zu erzeugen ist.<sup>[1]</sup>



Die großtechnische Synthese ist ein Zwischenschritt bei der Herstellung von Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ , die insbesondere bei der Düngemittelherstellung eine wichtige Rolle spielt. Voraussetzung ist die Darstellung von Ammoniak, das nach dem OSTWALD-Verfahren katalytisch verbrannt wird, um zunächst gemäß Gleichung 1.3 Stickstoffmonoxid zu gewinnen.



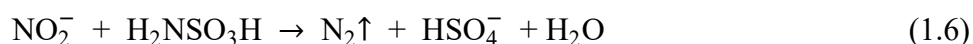
NO selbst ist zwar ein wenig wasserlöslich, reagiert aber nicht damit und muss deshalb erst zu Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$  oxidiert werden, um mit Wasser Salpetersäure und salpetrige Säure zu bilden. In Anwesenheit von Sauerstoff entsteht aus NO Stickstoffdioxid, das als braunes Gas sichtbar wird. Liegen NO und  $\text{NO}_2$  nebeneinander vor, so bilden sie ein Gleichgewicht zum zugehörigen Addukt  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Bei komplexchemischen Synthesen, deren Ziel Nitrosylverbindungen sind, ist es erforderlich, dass NO möglichst rein und vielleicht stöchiometrisch der Reaktionslösung aus Metallkation und Ligand zugeführt wird, damit insbesondere bei wässrigen Lösungen durch eine Verhinderung einer sauren Reaktion von  $\text{NO}_2$  die Stabilität des pH-Wertes gewährleistet wird. Hierfür ist es zum einen möglich NO *in situ* zu generieren, indem man gemäß des Nitratsnachweises  $\text{NO}_3^-$  oder  $\text{NO}_2^-$  in stark saurer Lösung, wie aus Gleichung 1.4 ersichtlich, reduziert.



Durch Zugabe von  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen bilden diese mit dem so erzeugten Stickstoffmonoxid das bekannte braune Chromophor der sogenannten „Ringprobe“. Andererseits erfolgt die Zufuhr von NO in koordinationschemischen Experimenten aus Gasflaschen. In diesem Fall wird das Gasgemisch über wässrige NaOH-Lösungen oder festes Kaliumhydroxid geleitet, um die höheren Stickoxide wie  $\text{NO}_2$  oder  $\text{N}_2\text{O}_3$  zu entfernen. Im Basischen disproportioniert Stickstoffdioxid zu Nitrat und Nitrit.<sup>[1]</sup>

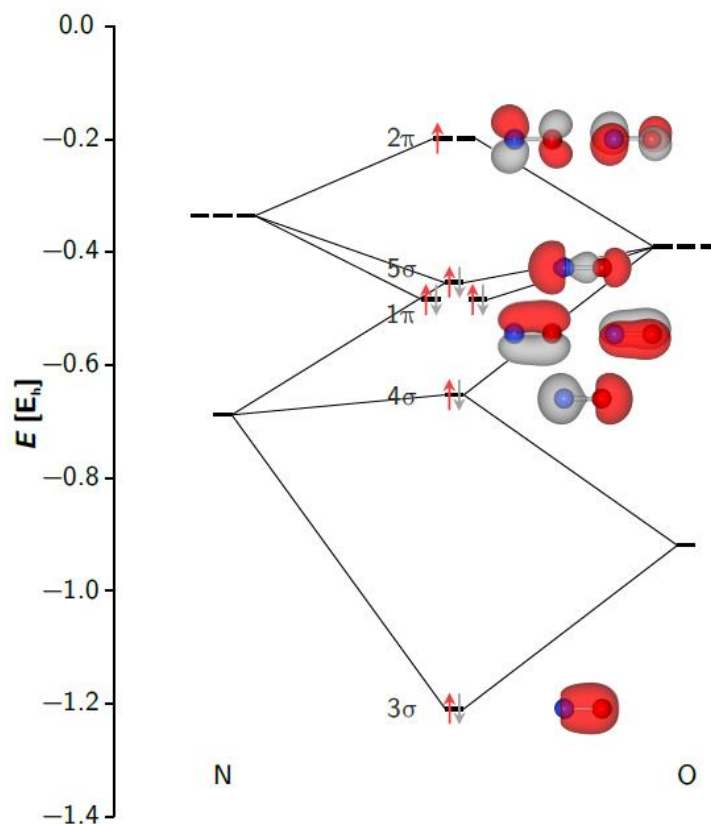


Da es bei Gaseinleitungsexperimenten meist nicht möglich ist die Zugabe in stöchiometrischen Mengen durchzuführen, bleiben Reste der gasförmigen Reaktionskomponente übrig, die vor allem im Fall von Stickoxiden nicht ohne weiteres freigesetzt werden dürfen und zu ungefährlicheren Verbindungen zersetzt werden müssen. Für Stickstoffmonoxid bedeutet dies, dass der über oder in die Reaktionslösung geleitete Gasstrom vor der Freisetzung und nach Umsetzung zu Nitrit durch eine wässrige Amidosulfonsäure-Lösung geführt werden muss.



Nach vorangegangener Oxidation zu Nitrit wird dieses durch die Amidosulfonsäure zu elementarem Stickstoff reduziert, während zusätzlich Hydrogensulfat entsteht. Stickstoffmonoxid ist unter Standardbedingungen ein Radikal und damit paramagnetisch, lediglich bei tiefen Temperaturen wechselt es aufgrund von Paarung der Spin- und Bahnmomente des ungepaarten

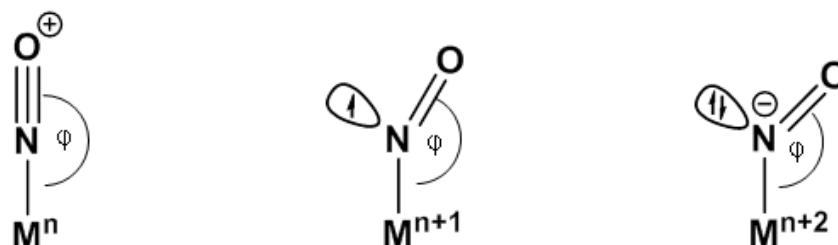
Elektrons in den diamagnetischen Zustand.<sup>[1]</sup> Abbildung 1-8 zeigt schematisch das Molekülorbital-Diagramm von NO.



**Abbildung 1-8:** MO-Diagramm von Stickstoffmonoxid, gerechnet mit TPSSh als Funktional, def2-TZVP als Basissatz, Dispersionskorrektur.<sup>[116]</sup>

Das antibindende  $2\pi$ -Orbital ermöglicht die Wechselwirkung von NO mit d-Elektronen von Übergangsmetallen wie  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  oder  $\text{Cu}^{2+}$  und bietet damit eine Vielzahl an Komplexen, die sowohl hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften aber auch auf ihre Molekülstruktur hin schon seit längerem Gegenstand der Forschung sind. Hilfreich hierfür ist auch die im Vergleich zum Stickstoffmolekül  $\text{N}_2$  mit 14,0 eV geringere Ionisationsenergie von 9,25 eV. So kann Stickstoffmonoxid als Radikal  $\text{NO}^\bullet$ , unter Abgabe des ungepaarten Elektrons als  $\text{NO}^+$  und unter Aufnahme eines Elektrons als  $\text{NO}^-$  vorliegen. Im letzteren Fall wird zwischen Singulett- (antiparallele Ausrichtung der beiden Elektronen im  $2\pi$ -Orbital,  $^1\text{NO}^-$ ) und Triplett-Zustand (parallele Ausrichtung der beiden Elektronen im  $\pi^*$ -Orbital,  $^3\text{NO}^-$ ) unterschieden.<sup>[1]</sup> Durch diese leichte Ionisierbarkeit des NO kann es im Falle einer Koordination an ein Zentralmetall redoxaktiv auf das Metallzentrum wirken, weshalb das Stickstoffmonoxid als *nicht-unschuldiger Ligand* bezeichnet wird, übernommen vom englischen Begriff *non-innocent ligand*. Dieser Tatsache geschuldet, dass NO in einem Komplex mehrere Zustände einnehmen kann, wurde eigens eine

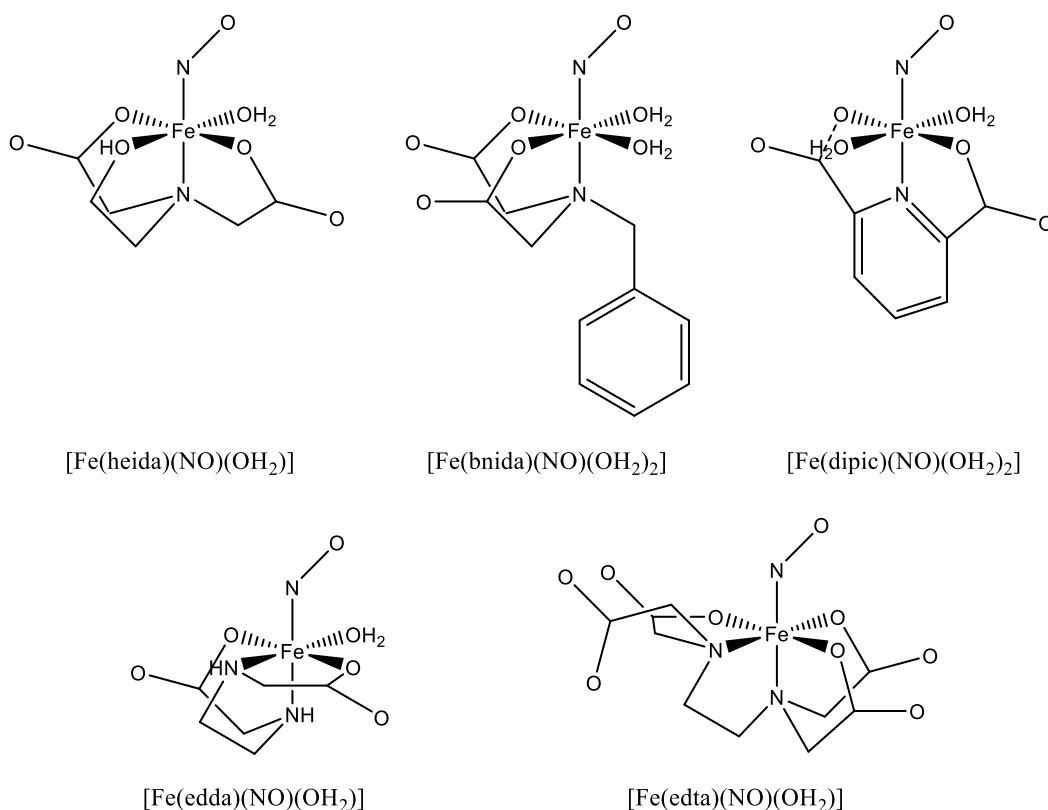
Notationsform nach ENEMARK und FELTHAM für Nitrosylkomplexe eingeführt. Sie berücksichtigt die Gesamtelektronenzahl eines Metall-NO-Komplexes, die sich aus den vom Metallzentrum zur Verfügung gestellten d-Elektronen und dem Elektron des  $2\pi$ -Orbitals des Stickstoffmonoxid-Moleküls zusammensetzt. So ergeben sich für  $\text{Fe}^{2+}$  mit sechs d-Elektronen insgesamt sieben Elektronen mit NO, sodass der entsprechende Fe-NO-Komplex nach ENEMARK und FELTHAM als  $\{\text{FeNO}\}^7$ -Komplex beschrieben wird. Es werden dabei keine Aussagen darüber getroffen, ob der Nitrosyleisen-Komplex als  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NO}^*$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NO}^-$  oder als  $\text{Fe}^{\text{I}}\text{-NO}^+$  vorliegt.<sup>[117]</sup> Hierfür eignen sich schwingungsspektroskopische Untersuchungen wie die Infrarotspektroskopie, die über die Wellenzahl und damit die Energie, die erforderlich ist, um eine N–O-Streckschwingung anzuregen, Informationen über das koordinierende Stickstoffmonoxid ergibt. Demnach wird die Schwingungsbande für  $\text{NO}^+$ , das isovalenzelektronisch zu Kohlenstoffmonoxid, CO, ist, bei Wellenzahlen zwischen  $1800\text{ cm}^{-1}$  und  $2000\text{ cm}^{-1}$ , für  $\text{NO}^*$  zwischen  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1800\text{ cm}^{-1}$  und für  $\text{NO}^-$  zwischen  $1400\text{ cm}^{-1}$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  erwartet.<sup>[115]</sup> Eine weitere Aufklärungsmöglichkeit zum Bindungsverhältnis zwischen NO und dem Zentralmetall einer Koordinationsverbindung bietet die Röntgenstrukturanalyse am Einkristall. Hier kann neben dem Metall–N-Abstand auch der Metall–N–O-Winkel  $\varphi$  bestimmt werden, der vom Ladungszustand des gebundenen NO abhängig ist.<sup>[118]</sup> Abbildung 1-9 zeigt hierfür eine schematische Darstellung.



**Abbildung 1-9:** Bindungswinkel von  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}^*$  und  $^1\text{NO}^-$  an einem Metallzentrum M; nicht abgebildet ist  $^3\text{NO}^-$  mit einem Bindungswinkel M–N–O von  $180^\circ$ .<sup>[118]</sup>

Dabei bildet das Nitrosyl-Kation mit dem Metallzentrum einen Winkel zwischen  $170^\circ$  und  $180^\circ$ , koordiniert folglich nahezu linear. Radikalisches NO bindet leicht abgewinkelt ( $140^\circ$  bis  $150^\circ$ ), während Singulett- $\text{NO}^-$  aufgrund der beiden gepaarten Elektronen stärker abknickt und mit dem Zentralmetall einen Winkel von  $120^\circ$  bis  $135^\circ$  einschließen kann.<sup>[118]</sup> Neben dem Oxidationsvermögen in Komplexverbindungen ist NO auch wegen seiner biologischen Wirkung als Neurotransmitter, Zellgift und Einflussfaktor des Blutdrucks von besonderer Bedeutung. Sowohl DFT-Rechnungen als auch Untersuchungen zur Molekülstruktur verschiedener Nitrosylkomplexe

sollen Aufschluss über die Reaktivität des Stickstoffmonoxid sowie seinen Ladungs- und Spinzustand in Koordinationsverbindungen geben, aber auch der Einfluss von Co-Liganden auf die Metall–NO-Bindung soll Informationen über die Stabilität der Komplexverbindungen liefern.<sup>[119–126]</sup> In seinen kinetischen Analysen stellt VAN ELDIK eine Stabilitätsreihe von verschiedenen Eisen(II)-NO-Komplexen vor, für die er überwiegend Amin-carboxylate, aber auch einige Aminmethylenphosphonate, einsetzt. Den größten positiven Effekt findet er bei der 2-Hydroxyethylethylendiamintrissigsäure (hedtra), am wenigsten stabil wird der  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$ -Komplex gesehen, was auch mit theoretischen Rechnungen im Einklang steht, die dies mit einer schwachen Wechselwirkung zwischen dem  $\text{Fe}^{2+}$ -Kation und Stickstoffmonoxid-Molekül begründen.<sup>[119]</sup> Mit einigen Amincarboxylat-Liganden konnten jüngst Molekülstrukturen aus Einkristallen gewonnen werden, deren Strukturformeln in Abbildung 1-10 dargestellt sind.<sup>[116,127,128]</sup>



**Abbildung 1-10:** Strukturformeln von Nitrosyleisen(II)-Komplexen mit Amincarboxylaten.<sup>[127,128]</sup>

Auffallend bei allen Molekülen ist, dass die koordinierenden Stickstoff- und Sauerstoffatome mit dem Eisen(II)-Zentrum fünfgliedrige Ringe ausbilden, die das Oktaeder leicht verzerren. Darüber hinaus wird bei den Monoamincarboxylaten erkennbar, dass NO in *trans*-Stellung zum Amin-

Stickstoff an das  $\text{Fe}^{2+}$ -Kation bindet. Die Fe–N–O-Winkel betragen zwischen  $150^\circ$  und  $170^\circ$ . Es lässt sich die Tendenz ableiten, dass je elektronenziehender der Co-Ligand, wie im Falle der Benzyliminodiessigsäure (bnida) oder Dipicolinsäure (dipic), ist, umso größer ist der Winkel und umso höher sind auch die Wellenzahlen der zugehörigen N–O-Streckschwingung im IR-Spektrum.<sup>[127]</sup> Ferner wurde auch beobachtet, dass Stickstoffmonoxid sich bevorzugt demjenigen Sauerstoff der Carboxylgruppen zuneigt, dessen freies Elektronenpaar, und damit ein p-Orbital, senkrecht zur äquatorialen Ebene des Oktaeders steht. Dies wird auch durch DFT-Rechnungen untermauert, in denen das NO-Molekül in einem  $360^\circ$ -Winkel um die Fe–N-Bindungsachse gedreht wird.<sup>[128]</sup>

Zur Stabilität von Nitrosylkomplexen können neben den röntgenographischen Untersuchungen auch die Gleichgewichte in der Reaktionslösung näher in Betracht gezogen werden, zumal die Kristallisation der Zielverbindung durchaus vom pH-Wert der Lösung abhängt. Hierfür eignen sich alkalometrische Titrations der Liganden als reine Säuren selbst und der Ligand-Metall-Lösungen und bieten einen Zugang zu thermodynamisch wichtigen Kenngrößen, wie den Dissoziationskonstanten der als Ligand eingesetzten Amincarbonsäuren oder Aminmethylenphosphonsäuren sowie den Bruttobeständigkeitskonstanten von etwaigen Metallkomplexspezies in der Lösung.

### 1.3. Dissoziationskonstanten und Bruttobeständigkeitskonstanten

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion lässt sich über die zeitliche Änderung der Konzentrationen von Edukten (Komponenten A und B) sowie Produkten (Komponenten C und D) definieren.



Es gilt für die Geschwindigkeit:

$$\frac{d([\text{C}][\text{D}])}{dt} = k_1 \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}] \quad \text{mit} \quad [\text{A}] = \frac{c_{\text{A}}}{c_{\text{A}}^0} \quad \text{und} \quad [\text{B}] = \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{B}}^0} \quad (1.8)$$

Findet neben der Bildung der Produkte auch eine Rückreaktion zu A und B statt, liegt ein chemisches Gleichgewicht vor. Die entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit kann analog zu Gleichung 1.8 formuliert werden.

$$\frac{d([A][B])}{dt} = k_2 \cdot [C] \cdot [D] \quad \text{mit } [C] = \frac{c_C}{c^\ominus} \quad \text{und } [D] = \frac{c_D}{c^\ominus} \quad (1.9)$$

Voraussetzung für ein Gleichgewicht ist jedoch, dass die Produkt- und Eduktbildungsraten gleich sind, wonach für die Gleichungen 1.8 und 1.9 gilt:

$$\frac{d([C][D])}{dt} = \frac{d([A][B])}{dt} \Rightarrow k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C] \cdot [D] \quad (1.10)$$

Hieraus wiederum ergibt sich durch Umformung zum Quotienten aus der Geschwindigkeit der Hinreaktion  $k_1$  und der Rückreaktion  $k_2$  das Massenwirkungsgesetz (MWG) mit der Gleichgewichtskonstante  $K_c$ .

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K_c ; \quad \text{allgemein: } K_c = \prod_i c_i^{v_i} \quad \text{mit } \begin{cases} v_i < 0, & \text{falls Edukt} \\ v_i > 0, & \text{falls Produkt} \end{cases} \quad (1.11)$$

Wird das MWG auf Brønsted-Säure-Base-Gleichgewichte übertragen, ergibt sich für den Fall einer Protonenabgabe analog zu Gleichung 1.11:

$$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- \Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1.12)$$

wobei HA die Säure und  $\text{A}^-$  die korrespondierende Base darstellen. Die Gleichgewichtskonstante  $K_a$  ist hier ein Maß für die Säurestärke und wird ebenso wie der pH-Wert als negativer dekadischer Logarithmus, als  $\text{p}K_a$ -Wert, angegeben. Ist die Säure, wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , mehrprotonig, lässt sich der  $K_a$ -Wert für jede einzelne Stufe der Protolyse ausdrücken:

$$K_{a,\text{ges}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_{n-1}\text{A}^-]}{[\text{H}_n\text{A}]} \cdot \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_{n-2}\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_{n-1}\text{A}^-]} \cdot \dots \cdot \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^{n-}]}{[\text{HA}^{(n-1)-}]} = K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot \dots \cdot K_{a,n} = \prod_i^n K_{ai} \quad (1.13)$$

Dabei stellt  $K_{a,\text{ges}}$  die *Bruttodissoziationskonstante* für die Gesamtreaktion dar. Wird der Logarithmus angewandt, ergibt sich aus Gleichung 1.13 folgende Beziehung:

$$\text{p}K_{a,\text{ges}} = \text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2} + \dots + \text{p}K_{a,n} \quad (1.14)$$

Folglich ist der  $\text{p}K_a$ -Wert für die Abgabe aller Protonen die Summe aus den Säurekonstanten der einzelnen Protolyseschritte. Vergleichbar mit Säure-Base-Gleichgewichten können auch Wechselwirkungen zwischen gelösten Metall-Ionen und Liganden zu einem Metallkomplex mit der allgemeinen Gleichung:<sup>[129]</sup>



betrachtet werden. Zur besseren Übersicht werden im Folgenden die Ladungen weggelassen. Nach dem MWG definiert sich die Gleichgewichtskonstante  $K$  wie folgt:

$$K = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]} \quad (1.16)$$

Sie hängt zunächst von den Aktivitäten der gelösten Komponenten ab, die jedoch über Aktivitätskoeffizienten direkt proportional zu den entsprechenden Konzentrationen sind. Damit lässt sich Gleichung 1.16 zu folgendem Ausdruck erweitern:

$$K = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]} \cdot \frac{f_{\text{ML}}}{f_{\text{M}} \cdot f_{\text{L}}} \quad (1.17)$$

Für unendlich verdünnte Lösungen kann die Aktivität mit den Konzentrationen gleich gesetzt werden. Da die Aktivitätskoeffizienten nicht einfach zugänglich sind, kann näherungsweise aber auch angenommen werden, dass ab Konzentrationen unterhalb von  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  diese zu vernachlässigen sind, sodass gilt:<sup>[130–133]</sup>

$$K = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]} \quad (1.18)$$

Unter Berücksichtigung einer konstanten Temperatur und Ionenstärke  $I_c$  mit:

$$I_c = \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2 \quad (1.19)$$

und  $c_i$  als Molarität des gelösten Elektrolyts sowie  $z_i$  als Ladung des betreffenden Ions<sup>[134]</sup> kann aus der Gleichgewichtskonstante  $K$  die *Bruttbildungskonstante* oder *Bruttobeständigkeitskonstante*  $\beta_n$  formuliert werden:

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]^n} \quad (1.20)$$

Genauso wie bei den Protolysestufen setzt sich die Bruttobeständigkeitskonstante einer Komplexspezies  $\text{ML}_n$  aus dem Produkt der einzelnen Schrittkonstanten  $K$  zusammen:

$$\beta = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \prod_{i=1}^n K_i \quad (1.21)$$

Durch die Anwendung des dekadischen Logarithmus kann das Produkt durch eine Summe ersetzt werden:



$$\lg\beta = \lg K_1 + \lg K_2 + \dots + \lg K_n = \sum_{i=1}^n K_i \quad (1.22)$$

Die in der Literatur angegebenen Werte für  $\lg\beta$  variieren oft sehr stark, da die Bruttobeständigkeitskonstante selbst zum einen von der Temperatur abhängt, wie sie durch die Gleichung nach VAN'T HOFF

$$\frac{d\ln(K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\emptyset}{RT^2} \quad (1.23)$$

verdeutlicht wird. Andererseits gibt es kein einheitlich festgelegtes Verfahren zur Einstellung der Ionenstärke.<sup>[131,135]</sup> Aus diesen Gründen wurde für Beständigkeitskonstanten der Begriff der *kritischen Stabilitätskonstante* eingeführt, die strikte Regeln zur Durchführung von Titrationsen sowie zur Berechnung von entsprechenden Dissoziations- und Beständigkeitskonstanten erfordert. Dazu gehört unter anderem die gründliche Beschreibung der Reaktionsbedingungen während der Titration, wie Temperatur oder Anwendung von Inertgasen als Schutzatmosphäre, sowie der eingesetzten Chemikalien, der Ionenstärke und Elektrodenkalibrierung vor der Messung. Der kritische Umgang mit Daten aus der Literatur erlaubt zudem die Steigerung der Qualität und Verlässlichkeit von Stabilitätskonstanten.<sup>[135]</sup>

## 2. Zielsetzung

### 2.1. Allgemeine Fragestellungen und untersuchte Liganden

Ausgehend von einer bereits weitgehend bekannten und in der Literatur beschriebenen Koordinationschemie von polyfunktionellen Liganden sollte die vorliegende Arbeit zur Aufklärung des Reaktionsverhaltens von Phosphor-Sauerstoff-basierten Liganden beitragen. Als Vorbild hierfür dienen aus vorangegangenen Versuchen gut untersuchte Komplexverbindungen mit Amincarboxylat-Anionen, zu deren wichtigsten Vertretern das Ethylendiamintetraacetat (edta) sowie Nitrilotriacetat (nta) zählen. Aufgrund der guten Eignung von Amincarboxylat-Anionen, mit  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen bei Zufuhr von gasförmigem Stickstoffmonoxid stabile Nitrosylkomplexe zu bilden, und der Tatsache, dass Phosphor-Sauerstoffsäuren in ihren chemischen Charakteristika den Amincarbonsäuren sehr nahe kommen, wurde in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf die Untersuchung ebensolcher Nitrosyl-Verbindungen mit Eisen(II) als Zentralmetall und Phosphor-Sauerstoff-haltigen Co-Liganden gelegt. Als Methoden der Analytik wurden neben der Schwingungsspektroskopie (Infrarot (IR) und Raman) und der Absorptionsspektroskopie (UV/Vis) auch Untersuchungen der Eisen(II)-Komplexlösungen mittels alkalimetrischer Titration gewählt. Die Reihe der durchgeführten Experimente beginnt mit Polyphosphaten wie dem Triphosphat,  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ , und setzt sich schließlich mit Polyphosphonaten, zu denen auch Aminmethylenphosphonsäuren gehören, fort. Die Strukturformeln der in dieser Arbeit eingesetzten Liganden sind in Abbildung 2-1 zusammengestellt.

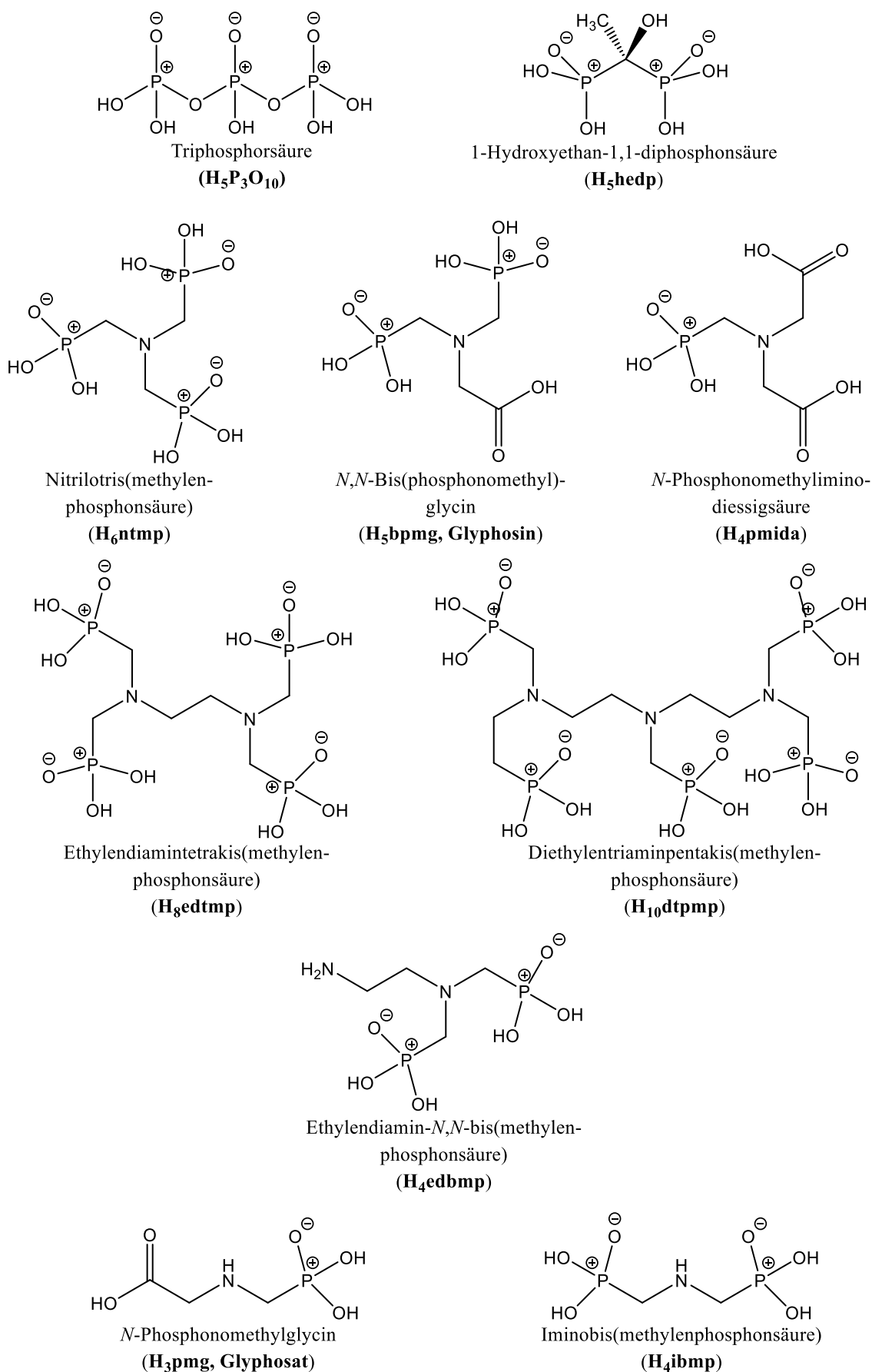
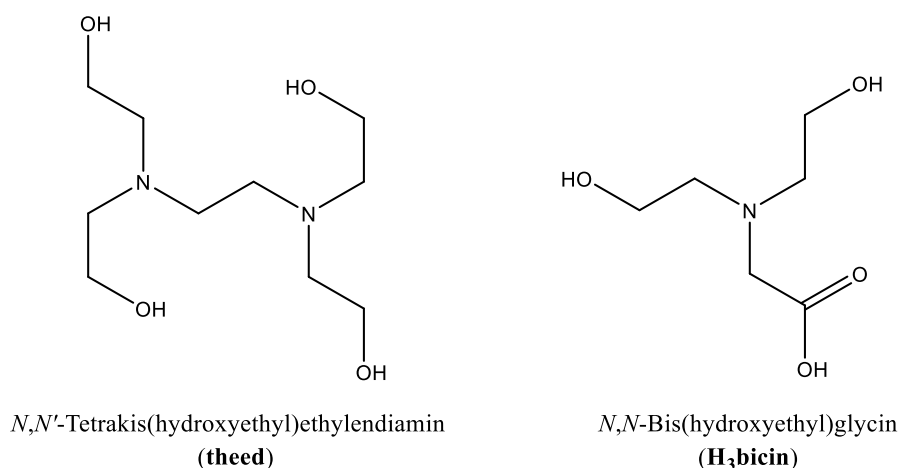


Abbildung 2-1: Strukturformeln der eingesetzten Polyphosphor- und Polyphosphonsäuren.

Ergänzend zu Phosphaten und Phosphonaten sollten auch Versuche mit einigen Amincarboxylaten und -alkoholaten als Liganden mit und ohne Stickstoffmonoxid vergleichende Informationen über Gemeinsamkeiten und Unterschiede in der Koordinationschemie geben. Die Strukturformeln der hierfür verwendeten Verbindungen sind aus Abbildung 2-2 zu entnehmen.



**Abbildung 2-2:** Strukturformeln von *N,N*-Bis(hydroxyethyl)glycin (H<sub>3</sub>bicin) und *N,N'*-Tetrakis(hydroxyethyl)ethylenediamin (theed).

Hierbei sollte der Fokus mit *N,N*-Bis(hydroxyethyl)glycin (bicin) und *N,N'*-Tetrakis(hydroxyethyl)ethylenediamin (theed) auf die Eigenschaften von Hydroxyl-Gruppen in Bezug auf die Koordination von Fe<sup>2+</sup>-Kationen in Anwesenheit von Stickstoffmonoxid gelegt werden. Ziel von Versuchen war es Einkristalle zu isolieren, die mithilfe von Röntgenstrukturanalyse untersucht werden sollten.

## 2.2. Konvention zur Schreibweise

Um Koordinationsverbindungen ohne umständliche und aufwendige Summenformeln zu beschreiben, werden auch in dieser Arbeit für die eingesetzten Co-Liganden eigene, in Abbildung 2-1 und 2-2 aufgeführte, Abkürzungen verwendet, wie sie auch bei Amincarbonsäuren, edta für Ethylenediamintetraessigsäure, üblich sind. Zur Kennzeichnung des Protonierungsgrades einer Carbon- oder Phosphonsäure wird vor dem entsprechend abgekürzten Namen des Liganden die Zahl  $n$  der am Molekül verbliebenen, nicht abgespaltenen Protonen mit H <sub>$n$</sub>  vermerkt. Demzufolge heißt Ethylenediamintetrakis(methylenphosphonsäure) in ihrer vollständig protonierten Form H<sub>8</sub>edtmp,

während edtmp allein das Anion, das heißt, Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonat) beschreibt. Im Fall der Titrations und der daraus errechneten Speziesverteilungen werden für alle Liganden die Bezeichnung L verwendet. Bei einer achtprotonigen Säure wie edtmp wird analog zu den Abkürzungen mit dem Ausdruck  $LH_8$  die vollständige Protonierung verdeutlicht. In Anwesenheit von Eisen(II)-Ionen werden die resultierenden Komplexspezies mit dem Zusatz Fe für Eisen formuliert. Folglich gibt  $FeLH$  eine Koordinationsverbindung aus einem Eisenzentrum und einem einfach protonierten Liganden wieder,  $Fe_2L_2$  einen zweikernigen Komplex, der aus zwei Ligandmolekülen aufgebaut ist. Einige Carbon- und Phosphonsäuren können vor allem unter stark basischen Bedingungen, in einem pH-Bereich zwischen 8 und 10, Hydroxido-Komplexe ausbilden. Hydroxido-Liganden werden in Speziesverteilungen als  $H_{-1}$  formuliert, die Wertigkeit, die Ladung  $n$  von Metall-Kationen M, wird zur besseren Übersicht weggelassen.

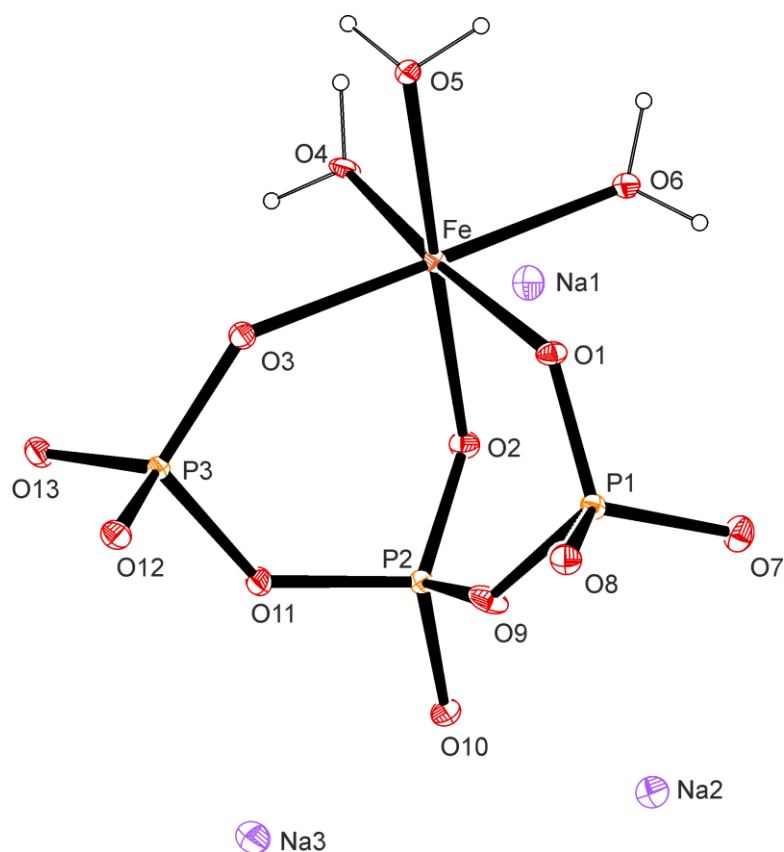
### 3. Ergebnisse

#### 3.1. Experimente mit Polyphosphorsäuren und Polyphosphaten

Unter den Polyphosphaten kommt dem Triphosphat-Anion, wie in Kapitel 1.1. bereits erwähnt, in biologischen Systemen in Form von Adenosintriphosphat (ATP) eine besondere Bedeutung zu. Neben den in vorangegangenen Arbeiten durchgeführten Untersuchungen konnten EL BALI und FEJVAROVA<sup>[29]</sup> Ergebnisse über die Molekülstruktur von  $\text{Na}_3\text{M}(\text{P}_3\text{O}_{10}) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  mit M als  $\text{Co}^{2+}$  oder als  $\text{Ni}^{2+}$  präsentieren, wobei drei der Wassermoleküle als Aqua-Liganden an das jeweilige Übergangsmetall-Kation binden. Die Struktur wird von zwei Ketten gebildet, von denen eine aus kanten- und eckenverknüpften Oktaedern sowie stark verzerrten tetragonalen Pyramiden und die zweite aus flächen- und kantenverknüpften Oktaedern von  $\text{NaO}_6$ - und  $\text{MO}_6$ -Einheiten aufgebaut wird. Die beiden Ketten sind über P–O–P-Bindungen des  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ -Liganden miteinander verbunden und ergeben ein zweidimensionales Netzwerk.<sup>[29]</sup> In der vorliegenden Arbeit konnte die bereits bekannte Reihe der Natriumtriphosphatometallate mit  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  durch eine Kristallstruktur mit  $\text{Fe}^{2+}$  als Zentralatom ergänzt werden. Diese soll im Folgenden näher beschrieben werden.

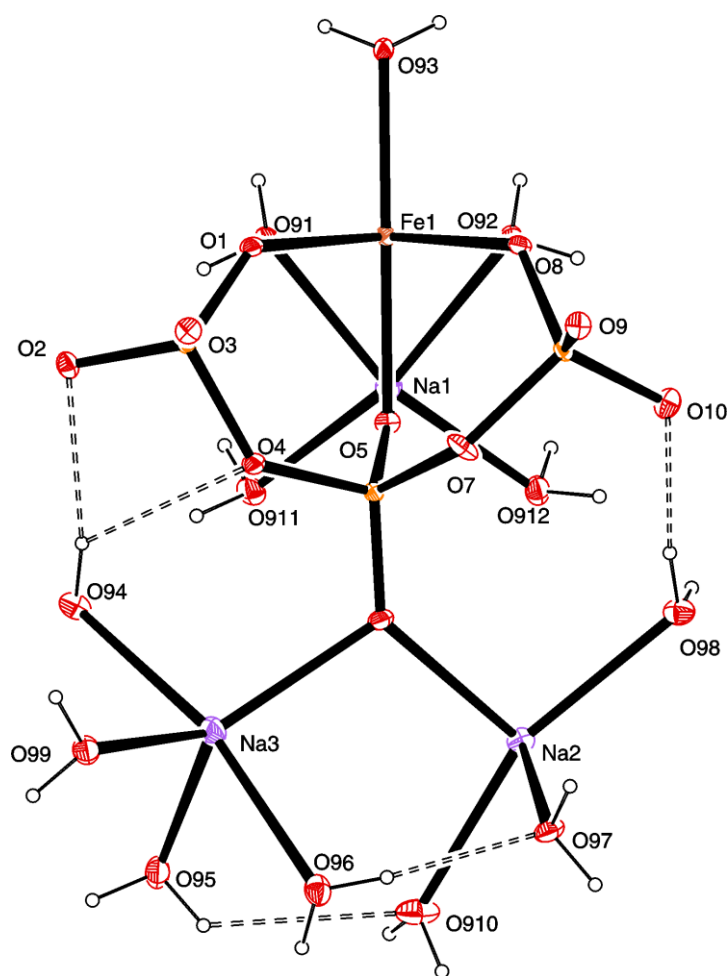
##### 3.1.1. Kristallstruktur von $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (1)

Ein Eisen(II)-Salz bildete im Wässrigen mit Natriumtriphosphat  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  unter Normalbedingungen und Luftausschluss zu einer farblosen Lösung. Durch Eindiffusion von Aceton als Antisolvens wurden innerhalb weniger Tage bei Raumtemperatur blassgelbe Kristalle in Form von Plättchen isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die resultierende Molekülstruktur des so erhaltenen Triphosphatoferrat(II) mit ausgewählten Bindungsabständen und Bindungswinkeln ist aus Abbildung 3-1 zu entnehmen.



**Abbildung 3-1:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (**1**); gezeigt ist die asymmetrische Einheit, aus der die Wassermoleküle zur besseren Übersicht entfernt wurden; die Ellipsoide zeigen eine 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Fe–O1 2,0846(18); Fe–O2 2,1715(18); Fe–O3 2,0759(18); Fe–O4 2,1387(19); Fe–O5 2,1652(19); Fe–O6 2,1755(19); P1–O1 1,5271(19); P1–O7 1,505(2); P1–O8 1,5082(19); P2–O2 1,4929(19); P2–O10 1,4841(19); P3–O3 1,5181(18); P3–O13 1,5170(19); P3–O12 1,5080(19); O3–Fe–O1 96,16(7); O3–Fe–O4 91,77(7); O1–Fe–O6 90,14(7); O1–Fe–O2 90,46(7); O3–Fe–O2 90,70(7); O5–Fe–O6 93,06(7); O4–Fe–O6 81,67(7).

Das  $\text{Fe}^{2+}$ -Kation ist oktaedrisch koordiniert. Dabei bindet das Triphosphat-Anion mit drei Sauerstoffatomen facial an das Metallzentrum. Die restlichen Koordinationsstellen werden durch Aqua-Liganden besetzt. Das  $\text{FeO}_6$ -Koordinationspolyeder bildet zusammen mit durch  $\text{H}_2\text{O}$  koordinierten Natrium-Kationen aufgebauten verzerrten tetragonalen Pyramiden eine Kette, wie sie in der Literatur mit  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  beschrieben ist,<sup>[29]</sup> und durch Verbrückung der  $\text{P}_3\text{O}_{10}$ -Liganden mit der Kette aus Polyedern von durch  $\text{H}_2\text{O}$  koordinierten Natrium-Kationen eine zweidimensionale Struktur. Zur weiteren Stabilisierung der Kristallstruktur von  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  dienen intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Die terminalen Sauerstoffatome des Triphosphat-Anions dienen mit ihren freien Elektronenpaaren als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren. Zugehörige Donoren sind sowohl die an Natrium- als auch die an Eisen(II)-Ionen gebundenen Aqua-Liganden. Die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen eines  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ -Fragments sind in Abbildung 3-2 veranschaulicht.



**Abbildung 3-2:** ORTEP-Darstellung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in **1**; gezeigt ist die asymmetrische Einheit; Blickrichtung entlang [010]; Symmetrieschlüssel: (i)  $-x, -y+2, -z+1$ ; (ii)  $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ ; (iii)  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; (iv)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (v)  $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$ ; (vi)  $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$ ; (vii)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (viii)  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ ; (ix)  $x, y+1, z$ .

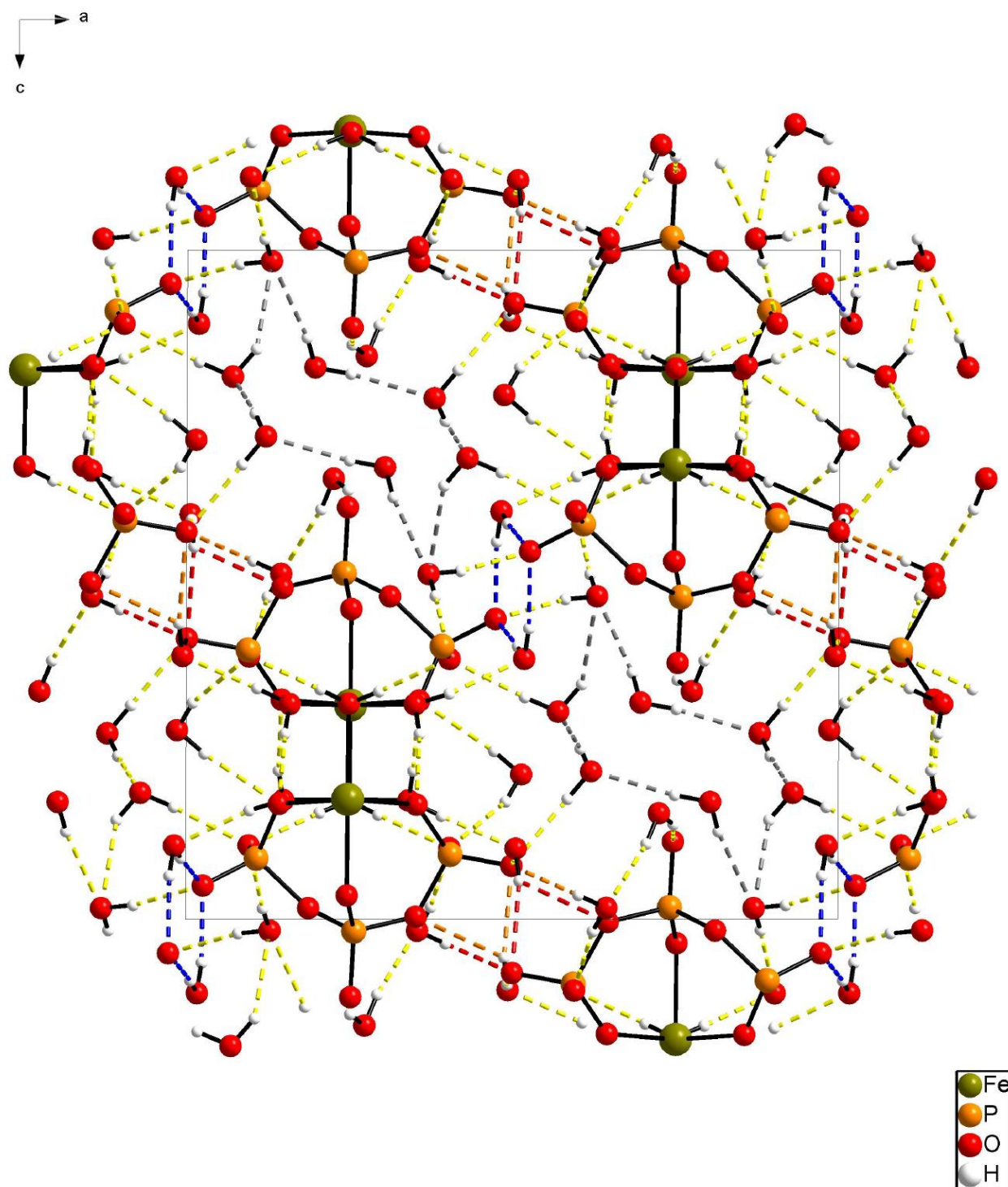
Neben den terminalen Sauerstoffatomen O2 und O10 dient auch O4 als Brückensauerstoffatom des Triphosphats als Akzeptoratom. Die zugehörigen Donoren sind Sauerstoffatome (O94, O98) von an Natrium-Kationen gebundenen Wassermolekülen. Diese Lösemittelmoleküle bauen auch untereinander ein vielfältiges Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen auf. In der asymmetrischen Einheit ist dies bereits an den Aqua-Liganden der Natriumatome mit O96 und O95 als Donoren und O97 und O910 als Akzeptoren deutlich ersichtlich. Die Bindungsabstände und -winkel mit den entsprechenden Symmetrieanweisungen der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{P}_3\text{O}_{10}) (\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  sind in Tabelle 3-1 zusammengestellt.



**Tabelle 3-1:** Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in **1**; Symmetrieschlüssel: (i)  $-x, -y+2, -z+1$ ; (ii)  $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ ; (iii)  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; (iv)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (v)  $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$ ; (vi)  $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$ ; (vii)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (viii)  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ ; (ix)  $x, y+1, z$ .

D	H	A	D–H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D–H $\cdots$ A
O91	H911	O94 <sup>i</sup>	0,824	1,860	2,682	175
O91	H912	O8 <sup>ii</sup>	0,829	1,928	2,756	176
O92	H921	O98 <sup>iii</sup>	0,829	1,908	2,731	172
O92	H922	O1 <sup>ii</sup>	0,828	1,954	2,774	171
O93	H931	O9 <sup>ii</sup>	0,826	1,887	2,709	174
O93	H932	O3 <sup>ii</sup>	0,828	1,912	2,735	172
O94	H941	O2	0,820	2,207	3,015	168
O94	H941	O4	0,820	2,42	2,987	127
O94	H942	O2 <sup>i</sup>	0,821	1,893	2,712	175
O95	H951	O910	0,822	2,53	3,070	124
O95	H951	O912 <sup>iv</sup>	0,822	2,32	3,020	144
O95	H952	O9 <sup>v</sup>	0,820	1,942	2,752	169
O96	H961	O912 <sup>iv</sup>	0,822	2,099	2,911	169
O96	H962	O97	0,825	1,965	2,786	173
O97	H971	O2 <sup>vi</sup>	0,824	1,975	2,797	175
O97	H972	O95 <sup>iv</sup>	0,826	1,944	2,753	166
O98	H981	O10 <sup>iii</sup>	0,832	1,907	2,736	175
O98	H982	O10	0,826	1,929	2,746	170
O99	H991	O3 <sup>vii</sup>	0,829	2,017	2,818	162
O99	H992	O8 <sup>v</sup>	0,822	2,144	2,956	170
O910	H903	O911 <sup>iv</sup>	0,824	2,033	2,845	169
O910	H904	O6 <sup>viii</sup>	0,826	2,269	3,037	155
O911	H913	O3 <sup>ix</sup>	0,819	1,895	2,706	170
O911	H914	O2 <sup>i</sup>	0,825	1,941	2,767	179
O912	H923	O9 <sup>ix</sup>	0,823	1,952	2,766	170
O912	H924	O10 <sup>iii</sup>	0,827	1,869	2,688	171

Um hohe Stabilität von Wasserstoffbrückenbindungssystemen zu erreichen, müssen sich Wassermoleküle in einer bestimmten Reihenfolge anordnen. Hierüber berichteten bereits LINDNER und SAENGER<sup>[136–139]</sup> und stellten in ihrer Diskussion der Struktur von  $\alpha$ -Cyclodextrin-Hexahydrat drei wesentliche Merkmale von ringförmigen Wasserstoffbrückenbindungen heraus. Homodrome (gleichlaufende;  $\cdots\text{O}–\text{H}\cdots\text{O}–\text{H}\cdots$ ), antidrome (gegenlaufende;  $\cdots\text{O}–\text{H}\cdots\text{O}\cdots\text{H}–\text{O}\cdots$ ) und heterodrome (ohne bestimmte Richtung) H-Brücken sind in vielen Strukturen zu beobachten. Neben circular verknüpften Wasserstoffbrückenbindungen zählen auch endlose Ketten aus homodromen H-Brücken zu den Eigenschaften von Kristallstrukturen. Die Ausrichtung von OH-Gruppen nach einem der drei genannten Muster wird als kooperativer Effekt bezeichnet und bewirkt die Stabilisierung einer Kristallstruktur. In Abbildung 3-3 sind kooperative Sequenzen in der Struktur von **1** verdeutlicht.



**Abbildung 3-3:** DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (1) mit intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen; Blickrichtung entlang [0–10]; die Natrium-Kationen wurden zur besseren Übersicht weggelassen; gezeigt sind ausgewählte kooperative Sequenzen aus Wasserstoffbrückenbindungen: circular  $R_4^4(8)$  (blau),  $R_8^8(16)$ , kettenförmig (rot und orangefarben).

An den Ecken und in der Flächenmitte der Elementarzelle mit Blickrichtung  $[0\bar{1}0]$  sind ringförmige Bereiche, die in graphanesatztheoretischen Analysen als  $R_4^4(8)$  bezeichnet werden, erkennbar (Abbildung 3-3, blau gekennzeichnet), die ein heterodromes Wasserstoffbrückenbindungssystem zeigen und aus den Bindungen  $O98-H982\cdots O10$  sowie  $O98-H982\cdots O10^{iii}$  aufgebaut werden. Zwei weitere sind in Form einer „Sesselkonformation“ (Abbildung 3-3, grau eingezeichnet) als  $R_8^8(16)$  ersichtlich und auch kettenförmige H-Brücken treten in Erscheinung (Abbildung 3-3, rot und orangefarben eingezeichnet). Die kooperativen Sequenzen in der Kristallstruktur von **1** sind überwiegend heterodrom, da verbrückende Wassermoleküle in den H-Brückensystemen keine einheitliche Richtung von Wasserstoffbrücken zulassen. Natriumeisentriphosphat reagiert mit Stickstoffmonoxid nur mäßig. Beim Einleiten von gasförmigem Stickstoffmonoxid in eine wässrige  $Na_3FeP_3O_{10}$ -Lösung ist zwar eine bräunliche Färbung zu beobachten, jedoch entfärbt sich die Reaktionslösung trotz Aufbewahrung unter NO-Atmosphäre binnen weniger Tage. Hinzu kommt noch ein großer Nachteil von Polyphosphaten. Sie sind in protischen Lösemitteln ausschließlich im Basischen stabil. Synthesen von Metallkomplexen bei niedrigeren pH-Werten in einer wässrigen Lösung sind aufgrund von Hydrolyse der Polyphosphate zu Monophosphat nicht möglich. Vor diesem Hintergrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit von Polyphosphorsäuren als mögliche Chelatliganden bietet es sich an, beim Phosphoratom formal durch den Austausch eines der Sauerstoffatome durch einen organischen Rest von der Oxidationsstufe +V auf +III zu wechseln und die sogenannten Phosphonsäuren und ihre Anionen, die Phosphonate, in Betracht zu ziehen.

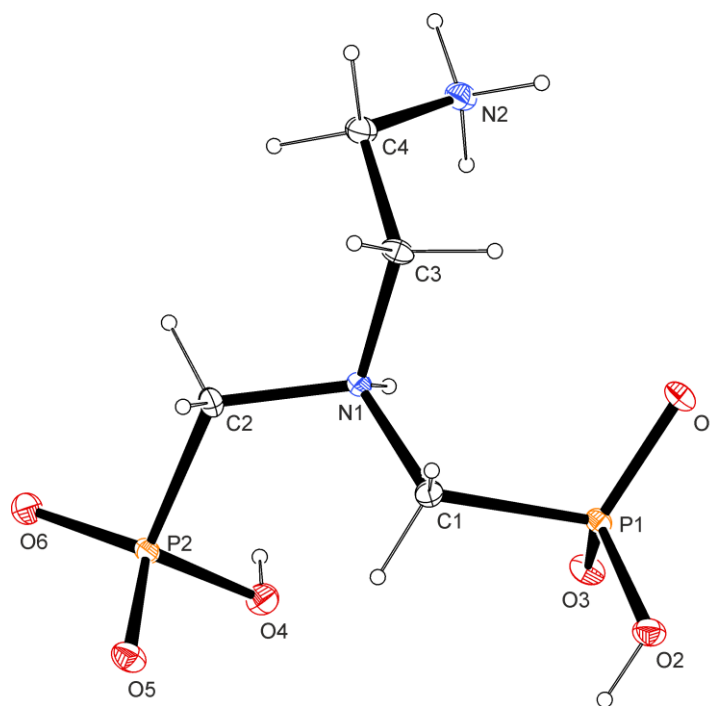
### 3.2. Experimente mit Phosphonsäuren und Phosphonaten

Der Triphosphorsäure und ihrem chelatisierenden Effekt am nächsten kommen Bisphosphonsäuren, deren bekanntester Vertreter die 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (hedp) ist. Sie bildet aus wässriger Lösung mit Eisen(II)-Salzen farblose Stäbchen im hexagonalen Kristallsystem. Die hieraus resultierende Molekülstruktur wird aufgrund von Fehlordnung mehrerer Lösemittelmoleküle aber auch Alkalimetallatome in Kapitel 4.2. näher diskutiert. Die oktaedrische Koordination des Eisens durch drei Hhedp-Liganden deutet darauf hin, dass Hhedp als Co-Ligand in Nitrosyleisen-Komplexen als ungeeignet erscheint. Dies wird auch im Experiment dadurch sichtbar, dass sich die dunkelgrüne Lösung innerhalb weniger Tage wieder zu farblos entfärbt. Als gute Co-Liganden in  $\{FeNO\}^7$ -Komplexen erweisen sich dagegen Phosphonsäuren, bei denen Methylene phosphonsäuregruppen über ein Amin-Stickstoffatom miteinander verbunden sind,

Aminmethylenphosphonsäuren. Auch im Hinblick auf die Beobachtungen, dass sie mit NO stabile Komplexe eingehen, sollen aus diesen Phosphonsäuren sowie entsprechende Mischverbindungen aus Phosphon- und Carbonsäuren und Eisensalzen erhaltene Komplexe im Folgenden strukturell, durch alkalimetrische Titration in wässriger Lösung, Kapitel 3.2.1., und schließlich nach Zufuhr von gasförmigem Stickstoffmonoxid durch Infrarot-, Raman und UV/Vis-Spektroskopie, Kapitel 3.2.2., genauer charakterisiert werden. Bei letzterem wird neben den kommerziell erhältlichen und bereits ausführlich charakterisierten Vertretern wie Phosphonomethyliminodiessigsäure ( $H_4pmida$ ), *N,N*-Bisphosphonomethylglycin ( $H_5bpmg$ ; Glyphosin), Nitrilotris(methylenphosphonsäure) ( $H_6ntmp$ ), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) ( $H_8edtmp$ ), Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure) ( $H_{10dtpmp}$ ) *N*-Phosphonomethylglycin ( $H_3pmg$ , Glyphosat) sowie Iminobis(methylenphosphonsäure) ( $H_4ibmp$ ) auch ein neuer Ligand für schwingungs- und absorptionsspektroskopische Untersuchungen eingesetzt, die Ethylendiamin-*N,N*-bis(methylenphosphonsäure) ( $H_4edbmp$ ). Diese wurde in der Arbeitsgruppe von Gerhard HÄGELE hergestellt, jedoch erst in dieser Arbeit röntgenographisch analysiert.

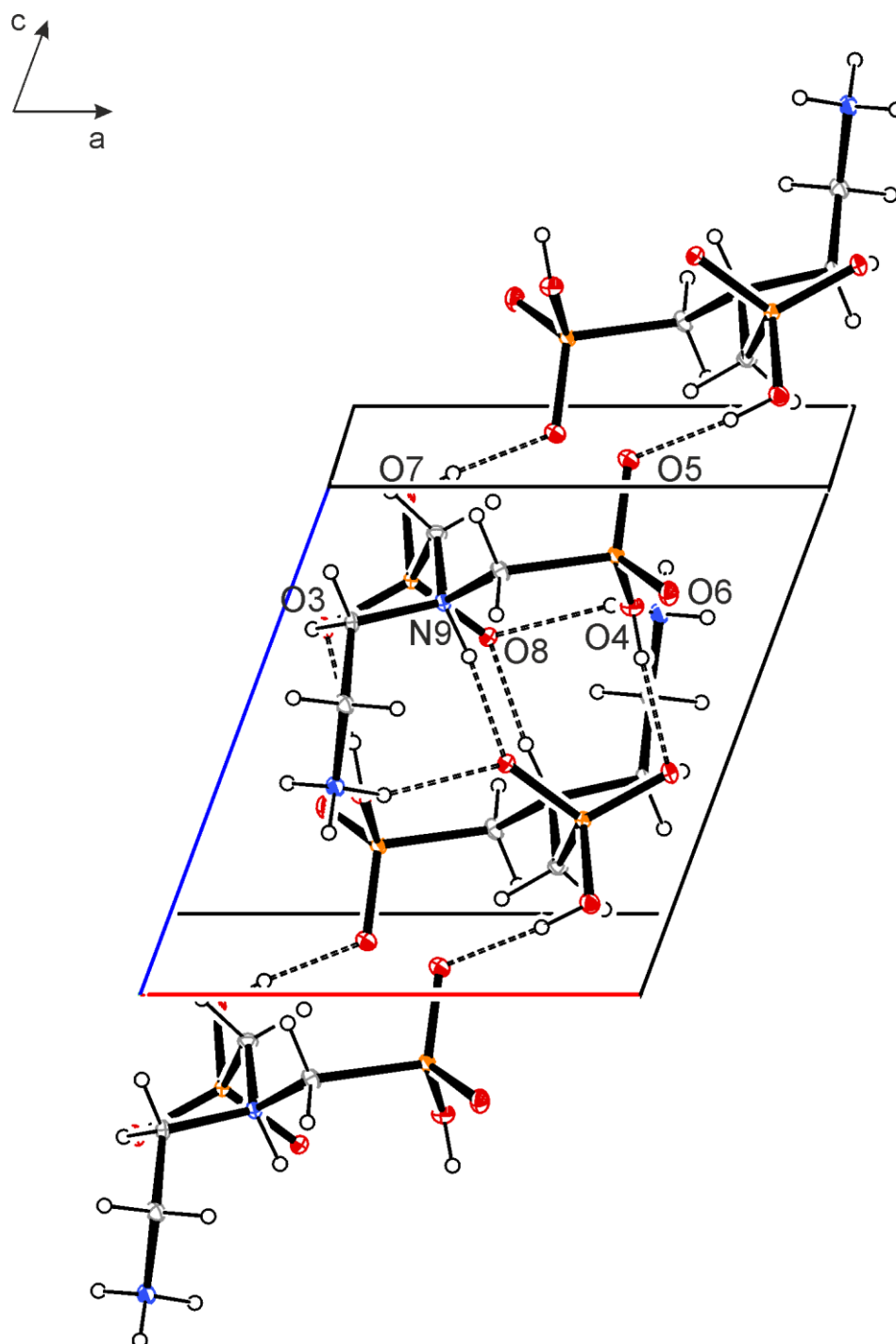
### 3.2.1. Kristallstruktur von Ethylendiamin-*N,N*-bis(methylenphosphonsäure) (2)

Wie alle der oben aufgeführten Aminmethylenphosphonsäuren löst sich auch Ethylendiamin-*N,N*-bis(methylenphosphonsäure) kaum in Wasser und ist in trockenem Zustand ein weißes Pulver. Die Eindiffusion von Aceton in eine stark verdünnte wässrige Lösung ergab farblose, stäbchenförmige Kristalle. Die asymmetrische Einheit der Molekülstruktur von  $H_4edbmp$  ist in Abbildung 3-4 zu sehen.

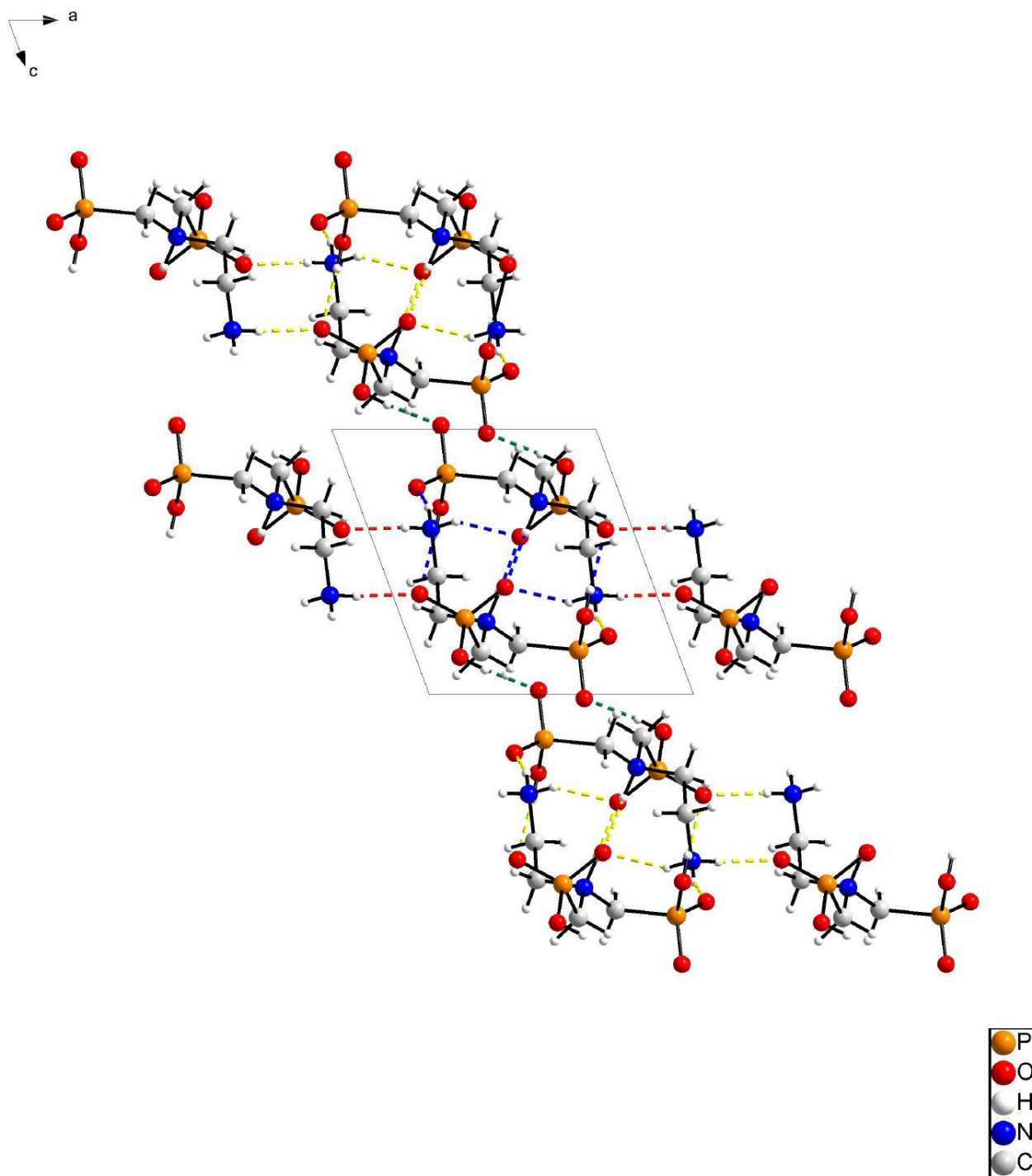


**Abbildung 3-4:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von Ethylenediamin-*N,N*-bis(methylenphosphonsäure) (**2**); gezeigt ist die asymmetrische Einheit. Die Ellipsoide zeigen eine 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: C4–N2 1,495(2); C3–C4 1,519(2); N1–C3 1,5168(19); N1–C2 1,4994(19); N1–C1 1,5040(19); C1–P1 1,8256(16); P1–O2 1,5579(12); P1–O1 1,5101(11); P1–O3 1,5064(11); N2–C4–C3 114,00(13); C1–N1–C3 109,00(11); C2–N1–C3 110,43(12); C2–N1–C1 111,30(12); O2–P1–C1 102,43(7); O1–P1–C1 110,11(7); O3–P1–C1 106,54(7); O1–P1–O2 110,52(6); O3–P1–O1 114,41(6); O3–P1–O2 112,07(6).

Ethylenediamin-*N,N*-bis(methylenphosphonsäure) ist eine vierprotonige Säure, die mit den beiden Amin-Stickstoffatomen zwei zusätzliche basische Komponenten enthält. Sie liegt als inneres Salz vor, sodass eines der Sauerstoffatome der Phosphonsäuregruppen deprotoniert und die beiden Amin-Stickstoffatome jeweils ein zusätzliches Proton binden. Die P–O-Bindungen sind bei Sauerstoffatomen ohne Proton etwa gleich lang, sodass hier die negative Ladung delokalisiert ist. Die P–OH-Bindung ist im Vergleich hierzu um etwa 5 pm länger. Trotz Kristallisation aus Wasser als Lösemittel enthält die Kristallstruktur von H<sub>4</sub>edbmp keine H<sub>2</sub>O-Moleküle. Die protonierten Sauerstoffatome der Phosphonsäure und die Ammoniumstickstoffatome bilden mit entsprechenden Sauerstoff- und Stickstoffatomen benachbarter H<sub>4</sub>edbmp-Moleküle Wasserstoffbrückenbindungen aus, über die eine zweidimensionale Struktur aus über H-Brücken verbundene Ketten entsteht. Die Abbildungen 3-5 und 3-6 zeigen die Elementarzellen von Ethylenediamin-*N,N*-bis(methylenphosphonsäure) mit den intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.



**Abbildung 3-5:** ORTEP-Darstellung der Elementarzelle von der Ethylendiamin-*N,N*-bis(methylenphosphonsäure) (**2**) mit den intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen N009...O008, N00A...O008 und O004...O003; Blickrichtung entlang [010]; Symmetrieschlüssel: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+2$ ; (iii)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (iv)  $-x+1, -y, -z+1$ .



**Abbildung 3-6:** DIAMOND-Abbildung der Elementarzelle von der Ethylendiamin-*N,N*-bis(methylenphosphonsäure) (2) mit intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen; Blickrichtung entlang  $[0\bar{1}0]$ ; Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Elementarzelle sind blau, H-Brücken, die mit  $H_4edbmp$ -Molekülen außerhalb der Elementarzelle verbinden, sind rot und grün gekennzeichnet.

Die beiden H<sub>4</sub>edbmp-Moleküle in der Elementarzelle werden hauptsächlich von drei H-Brücken miteinander verbunden. Hierzu zählen die Wasserstoffbrücken zwischen N9 und O8, NA und O8 sowie O4 und O3. Diese sind in der Abbildung 3-6 blau gekennzeichnet. Aus der Elementarzelle heraus entwickelt sich mit O4–H004...O3<sup>i</sup> über die H-Brücke zwischen O7 und O5 (in Abbildung 3-6 grün eingezeichnet) eine homodrome Kette, die in der Graphensatzanalyse als C<sub>2</sub><sup>2</sup>(7) beschrieben wird. Die H<sub>4</sub>edbmp-Moleküle vernetzen sich über die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen N00A und O003 sowie N00A und O006 (in Abbildung 3-6 rot markiert) zu einer zweidimensionalen Struktur. Die zugehörigen Bindungsabstände und -winkel der H-Brücken sind in Tabelle 3-2 aufgelistet.

**Tabelle 3-2:** Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in (2); Symmetrieschlüssel: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+2$ ; (iii)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (iv)  $-x+1, -y, -z+1$ .

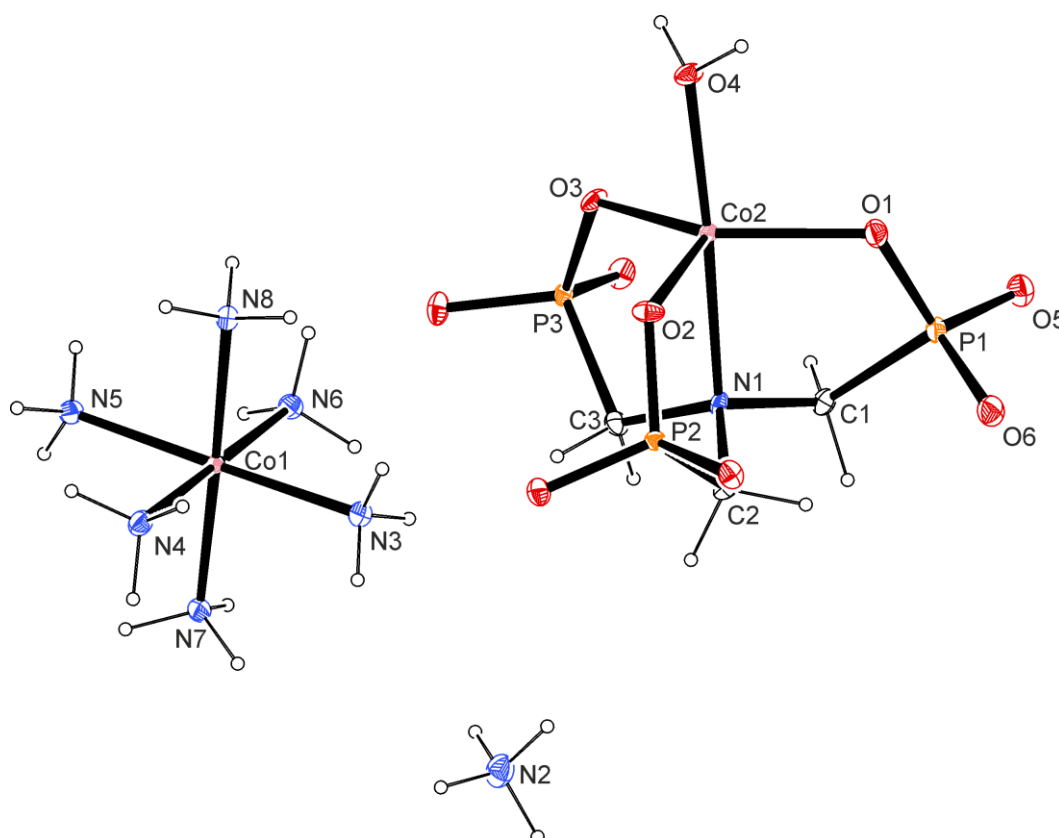
D	H	A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O4	H4	O3 <sup>i</sup>	0,82	1,81	2,6126	165,8
O7	H3	O5 <sup>ii</sup>	0,825	1,676	2,4979	175
N9	H9	O8 <sup>i</sup>	1,00	1,75	2,6590	148,7
NA	HA	O8 <sup>i</sup>	0,91	1,95	2,7415	144,6
NA	HB	O3 <sup>iii</sup>	0,91	1,92	2,8013	162,5
NA	HC	O6 <sup>iv</sup>	0,91	1,86	2,7171	156,1

Obwohl auch H<sub>4</sub>edbmp, wie in Kapitel 3.2.5. erläutert, in der Lage ist als Co-Ligand mit Eisen(II) stabile Nitrosylferrate(II) zu bilden, ebenso wie die eingangs aufgeführten Aminmethylphosphonsäuren H<sub>4</sub>pmida, H<sub>5</sub>bpmg, H<sub>6</sub>ntmp, H<sub>8</sub>edtmp und H<sub>10</sub>dtpmp, lassen sich jedoch von entsprechenden Komplexen mit Fe<sup>2+</sup>-Kationen sowohl mit als auch ohne Stickstoffmonoxid keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle isolieren. Stattdessen wird vielmehr die Bildung ölig, viskoser Flüssigkeiten oder glasartiger Feststoffe beobachtet. Weder durch die Variation der eingesetzten Basen, Alkalimetallhydroxide oder Amine, wie Triethylamin oder Ammoniak, noch durch Zusatz eines Hilfskations, wie des Hexaammincobalt(3+)-Kations, konnten Einkristalle von {FeNO}<sup>7</sup>-Komplexen mit Aminmethylphosphonaten als Co-Liganden erhalten werden. Dagegen konnte mit letzterem, der Nitrilotris(methylenphosphonsäure), Eisen(II)-Sulfat und Natriumhydroxid in wässriger Lösung eine Kristallstruktur aufgeklärt werden, die auf die Redox-Instabilität von [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> unter basischen Bedingungen zurückzuführen und in der Literatur nicht beschrieben ist.



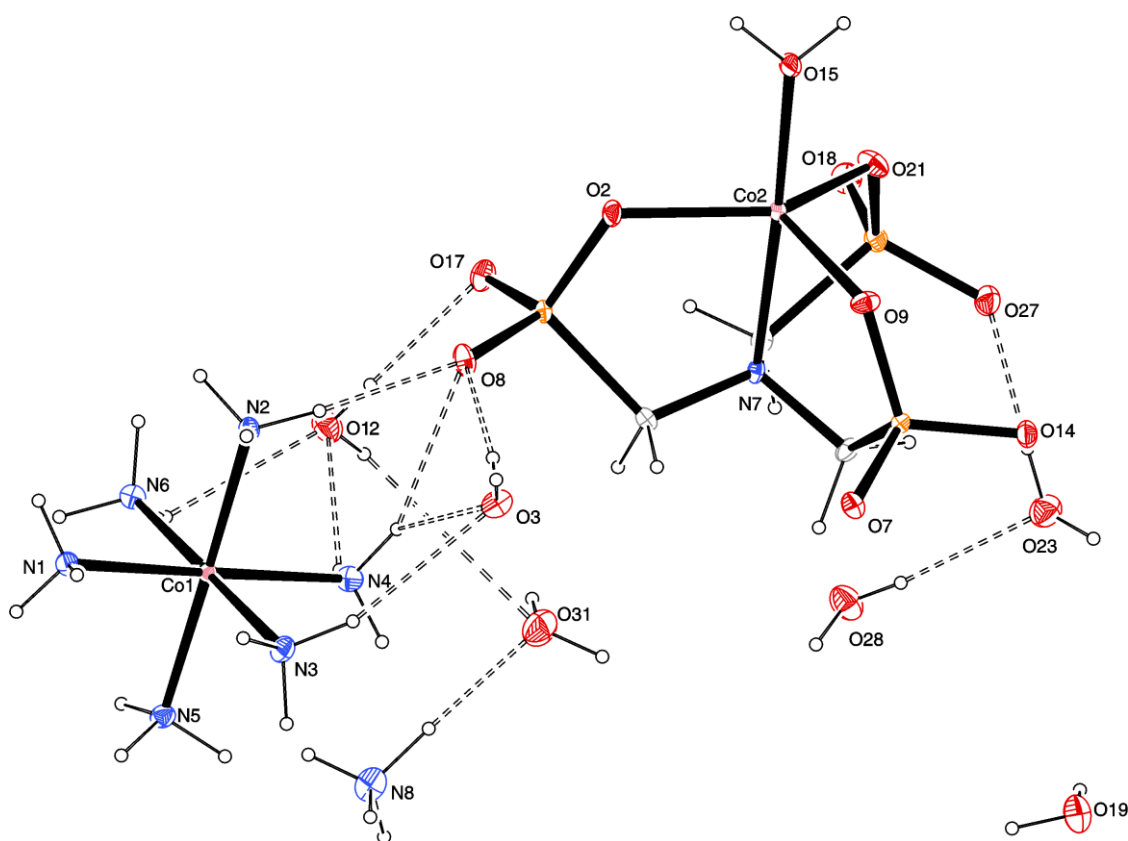
### 3.2.2. Kristallstruktur von $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{ntmp})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (3)

Die Zugabe von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  zu einer wässrigen Lösung aus ntmp,  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{NaOH}$  ergibt eine rote Lösung, die mit zunehmender Zeit auch eine hellviolette Farbe zeigt. Eine Reaktion mit gasförmigem Stickstoffmonoxid findet in diesen rötlich-violetten Lösungen nicht mehr statt. Durch Eindiffundieren von Aceton konnten aus Reaktionsgemischen blass rosafarbene Stäbchen als Einkristalle isoliert werden, deren Struktur in Abbildung 3-7 wiedergegeben ist.



**Abbildung 3-7:** ORTEP-Darstellung des Ausschnitts aus der Kristallstruktur von  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{ntmp})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (3); gezeigt ist die asymmetrische Einheit, aus der die Wassermoleküle zur besseren Übersicht entfernt wurden; die Ellipsoide zeigen eine 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Co2–O1 2,0046(15); Co2–O2 1,9892(15); Co2–O3 2,0010(14); Co2–N1 2,2096(17); Co2–O4 2,0445(15); P1–O1 1,5326(15); P1–O5 1,5277(16); P1–O6 1,5261(16); C1–P1 1,841(2); Co1–N3 1,9758(19); Co1–N4 1,9646(18); Co1–N5 1,9651(19); Co1–N6 1,9667(17); Co1–N7 1,9634(18); Co1–N8 1,9584(17); O1–Co2–O4 96,63(6); O1–Co2–N1 86,27(6); O2–Co2–N1 84,46(6); O3–Co2–N1 86,52(6); O2–Co2–O1 111,08(6); O2–Co2–O3 115,05(6); O3–Co2–O1 132,27(6); O3–Co2–O4 90,65(6); N4–Co1–N3 88,59(8); N8–Co1–N4 88,64(7); N4–Co1–N5 91,26(8); N8–Co1–N6 91,64(7).

Erkennbar ist das oktaedrische Hexaammincobalt(3+)-Kation und ein von einem ntmp- und einem Aqua-Liganden trigonal-bipyramidal koordiniertes Cobaltatom, das aufgrund der Ladungsbilanz zweiwertig und folglich reduziert worden sein muss. Anhand der Bindungswinkel wird ersichtlich, dass das Koordinationspolyeder etwas verzerrt ist, bedingt durch das Phosphonat. Die Co2–N1-Bindung ist etwa um 20 pm länger als die Bindungen zwischen dem Cobalt(II)-Zentralmetall und den koordinierenden Sauerstoffatomen. Die Nitrilotris(methylenphosphonsäure) ist vollständig deprotoniert. Ladungsbilanz zwischen Kationen und Anionen, Co–N-Bindungsabstände sowie Gütefaktor  $R_w(F^2)$  der Strukturverfeinerung sprechen für Cobalt(II) als Zentralatom. Das Ammonium-Ion ist auf die Zersetzung eines  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Fragments zurückzuführen. Zusammen mit den Ammin-Liganden des Hexaammincobalt(3+)-Kations und Kristallwasser-Molekülen bildet es ein dichtes System aus Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die H-Brücken in der asymmetrischen Einheit der Struktur von **3** sind in Abbildung 3-8 dargestellt.

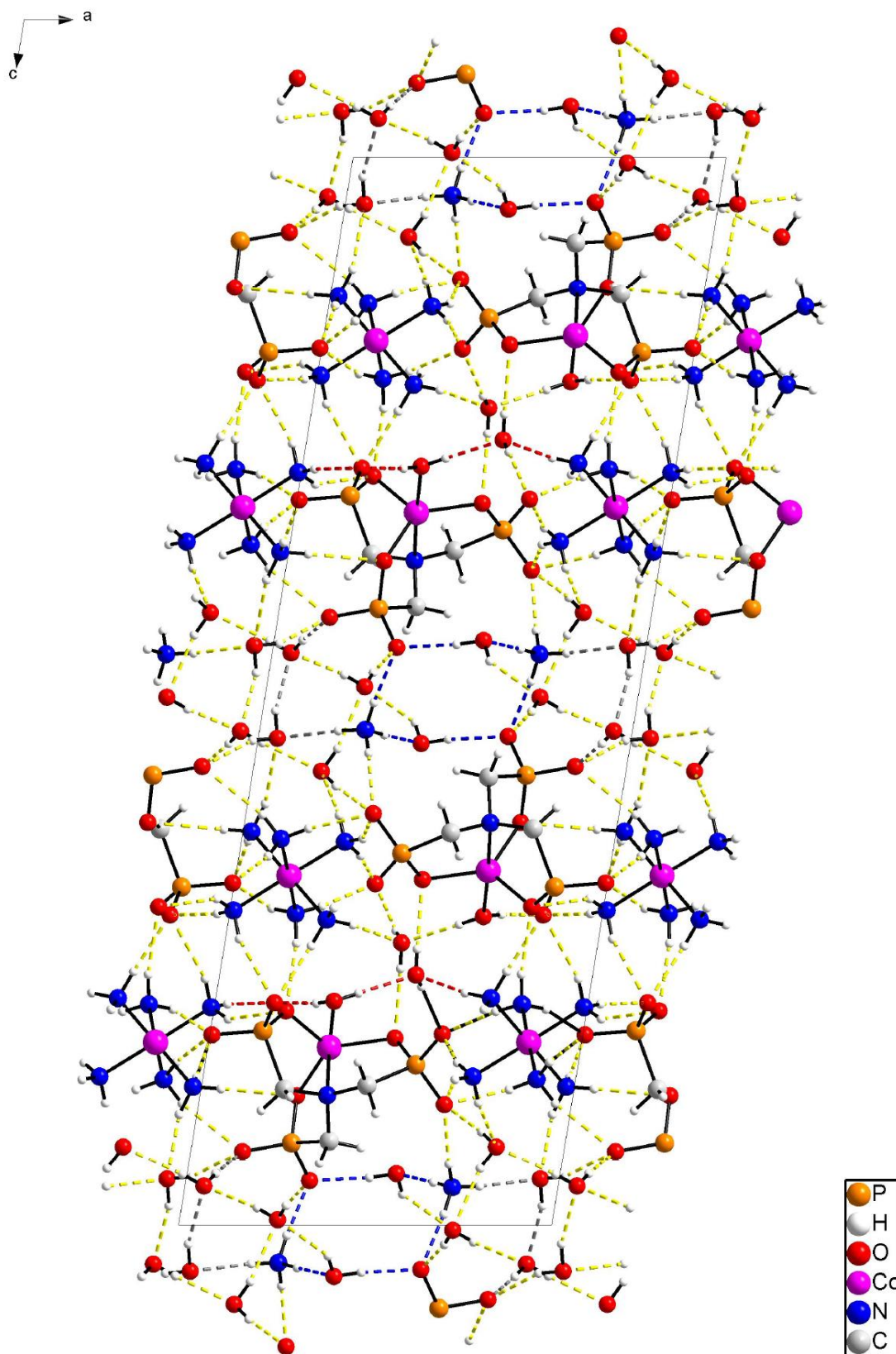


**Abbildung 3-8:** ORTEP-Darstellung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{ntmp})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (**3**); Blickrichtung entlang [010].

Die Bindungsabstände und -winkel der in  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{ntmp})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen mit den entsprechenden Symmetrieanweisungen sind aus Tabelle 3-3 zu entnehmen und in Abbildung 3-9 veranschaulicht.

**Tabelle 3-3:** Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in (3); Symmetrieschlüssel: (i)  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ ; (ii)  $x, y-1, z$ ; (iii)  $x+1, y, z$ ; (iv)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (v)  $x, y+1, z$ ; (vi)  $x+1, y-1, z$ ; (vii)  $x-1, y, z$ ; (viii)  $-x, -y+1, -z+1$ .

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1	H1	O7 <sup>i</sup>	0,89	2,30	3,161	163
N4	H4	O17 <sup>ii</sup>	0,85	2,48	3,235	148
N4	H5	O8	0,88	2,23	3,056	158
N1	H2	O7 <sup>iii</sup>	0,83	2,26	3,087	174
O3	H7	O8	0,72	2,03	2,729	165
O3	H8	O2 <sup>i</sup>	0,77	2,08	2,851	178
O12	H9	O28 <sup>iv</sup>	0,82	1,99	2,803	167
O28	H14	O23	0,76	2,00	2,746	169
O28	H13	O18 <sup>ii</sup>	0,81	1,88	2,682	171
O15	H53	O3 <sup>v</sup>	0,823	1,909	2,732	178
O15	H15	O7 <sup>v</sup>	0,827	1,824	2,648	175
N8	H17	O31	0,96	1,79	2,755	178
N8	H16	O17 <sup>ii</sup>	0,86	1,92	2,753	164
N8	H18	O18 <sup>iv</sup>	0,95	1,89	2,830	172
O23	H21	O27	0,81	1,86	2,676	174
O19	H20	O27 <sup>ii</sup>	0,81	1,94	2,706	159
N1	H3	O9 <sup>vi</sup>	0,87	2,29	3,074	149
N4	H6	O12	0,82	2,38	3,064	141
N2	H2A	O9 <sup>i</sup>	0,91	2,04	2,933	168,9
N2	H2B	O14 <sup>iii</sup>	0,91	1,90	2,784	162,9
N2	H2C	O8	0,91	1,99	2,899	172,4
N3	H3C	O7 <sup>i</sup>	0,91	2,02	2,927	174,2
N3	H3D	O3	0,91	2,24	3,120	162,6
N3	H3E	O8 <sup>ii</sup>	0,91	2,63	3,517	164,8
N5	H5C	O17 <sup>ii</sup>	0,91	2,07	2,974	172,8
N5	H5D	O27 <sup>vi</sup>	0,91	2,27	3,147	160,8
N5	H5D	O19 <sup>iii</sup>	0,91	2,62	3,295	132,0
N5	H5E	O14 <sup>vi</sup>	0,91	1,88	2,779	169,0
N6	H6C	O21 <sup>vi</sup>	0,91	2,45	3,359	178,1
N6	H6D	O12	0,91	2,50	3,153	128,6
N6	H6D	O19 <sup>iii</sup>	0,91	2,26	3,065	147,3
N6	H6E	O14 <sup>iii</sup>	0,91	2,11	2,977	159,4
O31	H12	O18 <sup>ii</sup>	0,82	1,94	2,746	167
O31	H11	O28 <sup>iv</sup>	0,77	2,12	2,803	148
O12	H10	O17	0,80	1,96	2,752	171
N8	H19	O19 <sup>iii</sup>	0,83	2,06	2,866	165
O23	H23	O12 <sup>vii</sup>	0,78	2,00	2,778	174
O19	H22	O23 <sup>viii</sup>	0,91	1,90	2,782	161

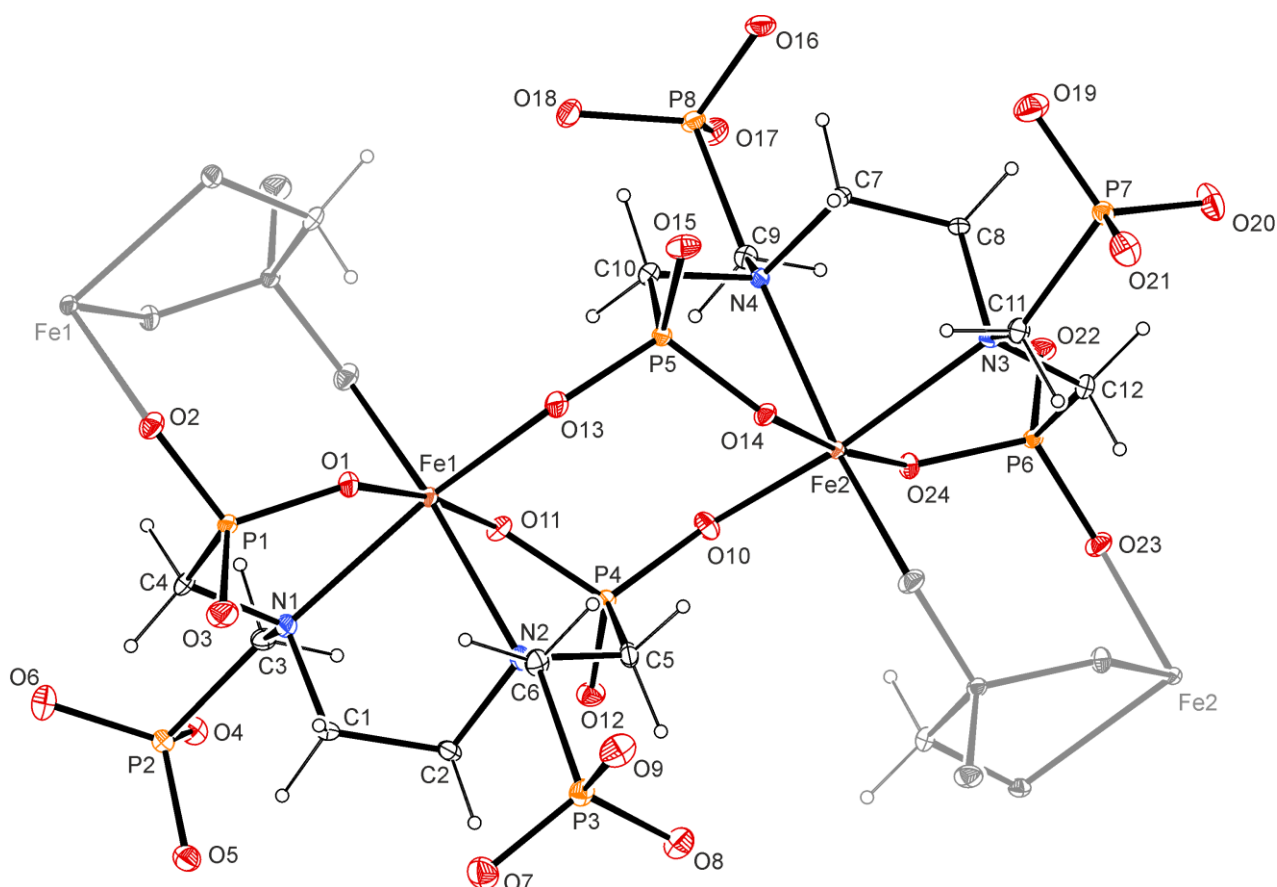


**Abbildung 3-9:** DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{ntmp})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (3) mit intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen; Blickrichtung entlang  $[0\bar{1}0]$ ; ringförmige, kooperative Sequenzen von H-Brücken sind blau  $[R_6^6(12)]$  und grau  $[R_4^4(10)]$  gekennzeichnet, kettenförmige H-Brücken sind rot gekennzeichnet.

Analog zur Kristallstruktur von Natriumeisentriphosphat (**1**) sind auch im Falle von **3** wiederkehrende Motive im Muster der Wasserstoffbrückenbindungen erkennbar. Als kooperative Sequenzen lassen sich erneut ringförmige Systeme hervorheben. Der in Abbildung 3-9 blau gekennzeichnete Bereich ist eine antidrome, ringförmige Anordnung  $R_6^6(12)$  von H-Brücken, während das grau markierte Sechseck  $R_4^4(10)$  mit einer eingeschlossenen Phosphonat-Einheit einer heterodromen Anordnung zuzuordnen ist. Neben den circularen Wasserstoffbrücken sind stellvertretend für kettenförmige H-Brücken Abschnitte als rote Wasserstoffbrücken eingezeichnet, die in der Elementarzelle heterodrom und annähernd parallel zum  $\vec{a}$ -Vektor verlaufen. Ohne Zusatz von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  können im Falle von ntmp als Co-Ligand und  $\text{Fe}^{2+}$  als Zentralatom farblose, kristalline Stäbchen beobachtet werden, die allerdings nur schwach und diffus streuen. Ergebnisse von Datensätzen, anhand deren die Molekülstruktur des Komplex-Anions aus Nitrilotris(methylenphosphonsäure) und Eisen-Zentren bestimmt werden konnte, werden in Kapitel 4.2. beschrieben. Für edtmp als Ligand dagegen konnte aus einer wässrigen Lösung mit Eisen(II)-perchlorat ein gelb-bräunlicher, nadelförmiger Kristall isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden.

### 3.2.3. Kristallstruktur von $\text{Na}_{10}[\text{Fe}_2(\text{edtmp})_2] \cdot 44 \text{ H}_2\text{O}$ (**4**)

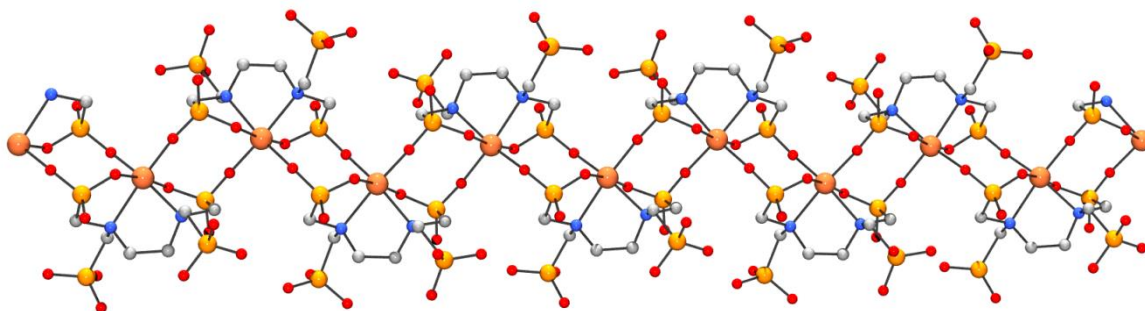
Wässrige Lösungen aus Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure), Eisen(II)-Salz und Natriumhydroxid resultieren unter strengem Luftausschluss in einer hellgrünen Lösung, die entsprechend zu ntmp und anderen Aminmethylenphosphonato-Liganden mit gasförmigem Stickstoffmonoxid zu dunkelgrünen Lösungen reagieren, aber weder mit Hilfskationen noch mit verschiedenen anderen Basen Kristalle entsprechender Nitrosyleisen-Komplexe ergeben. Darüber hinaus zeigt sich die Eigenschaft, dass bei Zufuhr von wenig Sauerstoff basische Lösungen aus Eisen(II) und edtmp ihre Farbe von hellgrün über türkis nach gelb-braun ändern. Diese hohe Oxidationsbereitschaft dieser Komplex-Lösungen steht im Einklang mit kinetischen Lösungsexperimenten von VAN ELDIK.<sup>[115]</sup> Aus solch einer türkisfarbenen, basischen Lösung aus edtmp und  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$  wurden nach Eindiffusion von Ethanol über mehrere Monate Einkristalle erhalten. Die hieraus erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 3-10 dargestellt.



**Abbildung 3-10:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von  $\text{Na}_{10}[\text{Fe}_2(\text{edtmp})_2] \cdot 44 \text{H}_2\text{O}$  (**4**); gezeigt ist die asymmetrische Einheit, aus der die Natriumkationen und Wassermoleküle zur besseren Übersicht entfernt wurden. Die Ellipsoide zeigen eine 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und –winkel [°]: Fe1–N1 2,315(2); Fe1–O1 1,994(2); Fe1–N2 2,259(2); Fe1–O11 2,014(2); Fe1–O13 2,003(2); P5–O13 1,528(2); P5–O14 1,557(2); O14–Fe2 1,985(2); N4–Fe2 2,289(2); N3–Fe2 2,289(2); O24–Fe2 1,977(2); O10–Fe2 1,950(2); O1–Fe1–O13 91,15(9); O13–Fe1–O1 95,62(9); O1–Fe1–N2 95,87(8); O13–Fe1–N2 91,45(9); O11–Fe1–N2 80,75(8); O1–Fe1–N1 79,29(8); O11–Fe1–N1 93,47(8); N2–Fe1–N1 79,82(9).

Die asymmetrische Einheit weist einen zweikernigen Komplex auf, bei dem die beiden Eisen-Zentren nahezu oktaedrisch durch zwei edtmp-Liganden koordiniert werden. Als Gegenionen dienen elf hydratisierte Natrium-Ionen, von denen jedoch bei einem die Atomlage zu 20% und bei einem zweiten die Atomlage zu 80% besetzt ist, sodass insgesamt zehn positive Ladungen die negative Ladung des edtmp-Fe-Komplex-Anions ausgleichen. Die Farbe des Kristalls, die Gesamtzahl der identifizierten Natrium-Kationen und besonders ein mittlerer Fe–O-Bindungsabstand von 2,0 Å deuten auf  $\text{Fe}^{3+}$  als Zentralmetall hin. Jeweils eine Bindungsstelle an einem der beiden Metallatome wird durch das Sauerstoffatom der  $\text{PO}_3^{2-}$ -Gruppe eines edtmp-Liganden einer benachbarten asymmetrischen Einheit besetzt. Durch diese Verbrückung ergibt sich ein ketten-

förmiges Koordinationspolymer, bei dem sich neben dem Fe2-Atom einer  $[\text{Fe}_2(\text{edtmp})_2]$ -Einheit das Fe2-Atom einer benachbarten asymmetrischen Einheit befindet. Damit ergibt sich in der Kette eine Abfolge der Eisen(III)-Zentren von  $-\text{Fe1}-\text{Fe1}-\text{Fe2}-\text{Fe2}-\text{Fe1}-\text{Fe1}-\text{Fe2}-\text{Fe2}-$ , wie sie in Abbildung 3-11 zu sehen ist.



**Abbildung 3-11:** POV-Ray-Darstellung als Ausschnitt aus dem Koordinationspolymer von  $[\text{Fe}_2(\text{edtmp})_2]^{10-}$ ; die Protonen an den Kohlenstoffatomen sowie die Natrium-Kationen wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Die terminalen, von den Eisen-Zentralatomen wegragenden Sauerstoffatome der Phosphonsäuregruppen wirken als Akzeptoratome für Wasserstoffbrückenbindungen. Die Donoratome sind Wassermoleküle aus dem eingesetzten Lösemittel, die zum einen die Natrium-Ionen koordinieren oder andererseits die Kette der Alkalimetall-Kationen als Brückenmoleküle mit dem Koordinationspolymer verbinden. Dadurch entsteht ein komplexes System aus H-Brücken, das aufgrund von Fehlordnung einiger Wassermoleküle nicht näher charakterisiert werden kann. Bindungsabstände und -winkel von Wasserstoffbrückenbindungen, die eindeutig bestimmt werden konnten, sind in Tabelle 3-4 zusammengestellt.

**Tabelle 3-4:** Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in (4); Symmetrieschlüssel: (i)  $-x, -y, -z+1$ ; (ii)  $-x+2, -y+1, -z$ ; (iii)  $x, y-1, z$ ; (iv)  $x, y+1, z-1$ ; (v)  $x-1, y+1, z$ ; (vi)  $x-1, y, z$ ; (vii)  $x+1, y, z$ ; (viii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (ix)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (x)  $-x, -y+2, -z$ ; (xi)  $-x+1, -y, -z$ ; (xii)  $x, y-1, z+1$ ; (xiii)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (xiv)  $x, y+1, z$ ; (xv)  $-x+1, -y+2, -z$ .

D	H	A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O941	H821	O94 <sup>i</sup>	0,836	2,101	2,932	172
O941	H822	O93 <sup>i</sup>	0,841	1,948	2,775	168
O942	H831	O21	0,829	1,949	2,772	172
O942	H832	O919	0,828	1,891	2,717	175
O943	H841	O917	0,833	2,087	2,909	169
O944	H851	O913 <sup>iii</sup>	0,825	2,021	2,829	166
O944	H852	O15	0,829	1,955	2,779	173
O910	H903	O27 <sup>iv</sup>	0,824	2,005	2,814	167
O910	H904	O36 <sup>v</sup>	0,823	1,910	2,722	168
O920	H905	O27 <sup>i</sup>	0,828	2,072	2,876	164
O920	H906	O38 <sup>vi</sup>	0,826	1,964	2,786	173
O930	H907	O35 <sup>ii</sup>	0,830	1,87	2,669	162
O930	H908	O22 <sup>vii</sup>	0,827	2,06	2,837	157
O91	H911	O92 <sup>viii</sup>	0,829	1,915	2,733	169
O91	H912	O24 <sup>ix</sup>	0,827	1,864	2,689	176
O911	H913	O914 <sup>x</sup>	0,828	1,949	2,761	167
O911	H914	O910 <sup>x</sup>	0,829	2,041	2,821	157
O921	H915	O28 <sup>i</sup>	0,826	1,893	2,717	175
O921	H916	O34 <sup>xi</sup>	0,823	2,054	2,855	164
O931	H917	O934 <sup>vii</sup>	0,840	1,877	2,711	172
O931	H918	O96 <sup>vii</sup>	0,838	2,11	2,870	150
O92	H921	O915 <sup>xii</sup>	0,824	1,966	2,780	169
O92	H922	O15 <sup>xiii</sup>	0,826	1,912	2,712	163
O912	H924	O24 <sup>xiv</sup>	0,831	1,970	2,789	169
O922	H925	O91 <sup>iii</sup>	0,827	2,003	2,814	167
O922	H926	O34 <sup>xi</sup>	0,827	1,923	2,742	171
O932	H927	O28 <sup>vii</sup>	0,829	2,024	2,816	160
O932	H928	O926 <sup>xiii</sup>	0,825	2,038	2,822	158
O93	H931	O28	0,836	1,894	2,728	177
O93	H932	O924	0,825	1,975	2,726	151
O913	H933	O91	0,825	1,977	2,784	166
O913	H934	O34 <sup>ix</sup>	0,822	1,963	2,783	175
O923	H935	O932 <sup>xiii</sup>	0,831	1,922	2,736	166
O923	H936	O30 <sup>xiii</sup>	0,827	1,965	2,791	178
O933	H937	O31 <sup>xiii</sup>	0,827	1,904	2,731	178
O933	H938	O92 <sup>xiii</sup>	0,827	1,935	2,761	177
O94	H941	O15	0,823	1,836	2,649	169
O94	H942	O31 <sup>xiii</sup>	0,824	1,856	2,679	177
O914	H943	O38 <sup>ix</sup>	0,811	1,975	2,760	163
O914	H944	O36 <sup>ix</sup>	0,817	2,024	2,840	177
O924	H945	O94	0,851	1,957	2,744	153
O924	H946	O44	0,843	1,834	2,670	171
O934	H947	O98	0,823	2,050	2,831	158
O934	H948	O30 <sup>vi</sup>	0,839	1,896	2,724	169
O95	H951	O21 <sup>iii</sup>	0,829	1,896	2,721	174
O95	H952	O8 <sup>xi</sup>	0,827	2,074	2,886	167



**Tabelle 3-4 (Fortsetzung):** Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von Wasserstoffbrückenbindungen in (4)

D	H	A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O915	H953	O38 <sup>ix</sup>	0,828	1,890	2,713	172
O915	H954	O27 <sup>iv</sup>	0,827	1,999	2,811	167
O925	H955	O30 <sup>vi</sup>	0,832	2,034	2,858	171
O925	H956	O31 <sup>vi</sup>	0,837	2,059	2,884	168
O96	H961	O1 <sup>vi</sup>	0,827	2,56	3,278	146
O96	H961	O32 <sup>vi</sup>	0,827	2,09	2,797	143
O96	H962	O920	0,830	1,934	2,725	159
O916	H963	O933 <sup>xiv</sup>	0,825	1,959	2,774	169
O916	H964	O42 <sup>viii</sup>	0,824	2,003	2,812	167
O926	H965	O35 <sup>xi</sup>	0,828	1,827	2,647	171
O926	H966	O22 <sup>iii</sup>	0,826	2,067	2,874	165
O936	H967	O927	0,832	1,957	2,780	170
O936	H968	O98 <sup>vii</sup>	0,832	1,987	2,813	172
O97	H971	O29 <sup>vii</sup>	0,828	2,034	2,846	167
O97	H972	O22 <sup>vii</sup>	0,828	2,040	2,867	177
O917	H973	O27 <sup>viii</sup>	0,828	2,227	3,032	164
O917	H974	O912 <sup>xv</sup>	0,829	2,118	2,916	161
O927	H975	O8 <sup>ix</sup>	0,83	1,90	2,726	173
O927	H976	O21	0,90	1,80	2,672	164
O937	H977	O42 <sup>xiii</sup>	0,829	1,938	2,763	173
O937	H978	O42 <sup>iii</sup>	0,827	1,931	2,744	167
O98	H981	O924	0,853	1,95	2,757	158
O98	H982	O25	0,840	1,829	2,660	170
O918	H983	O8 <sup>ix</sup>	0,828	1,955	2,779	173
O918	H984	O24 <sup>ix</sup>	0,827	1,872	2,695	174
O928	H985	O925 <sup>i</sup>	0,840	2,22	2,965	148
O928	H986	O94	0,838	2,031	2,852	166
O938	H987	O35 <sup>ii</sup>	0,830	2,294	3,101	164
O938	H988	O29 <sup>viii</sup>	0,833	1,948	2,749	161
O99	H991	O931 <sup>ii</sup>	0,839	2,05	2,829	155
O99	H992	O25 <sup>ix</sup>	0,835	1,895	2,717	168
O919	H993	O937 <sup>xiii</sup>	0,827	1,917	2,718	163
O919	H994	O29 <sup>viii</sup>	0,828	1,937	2,716	157
O939	H997	O30	0,835	2,092	2,907	165
O939	H998	O93 <sup>vii</sup>	0,830	1,991	2,810	169

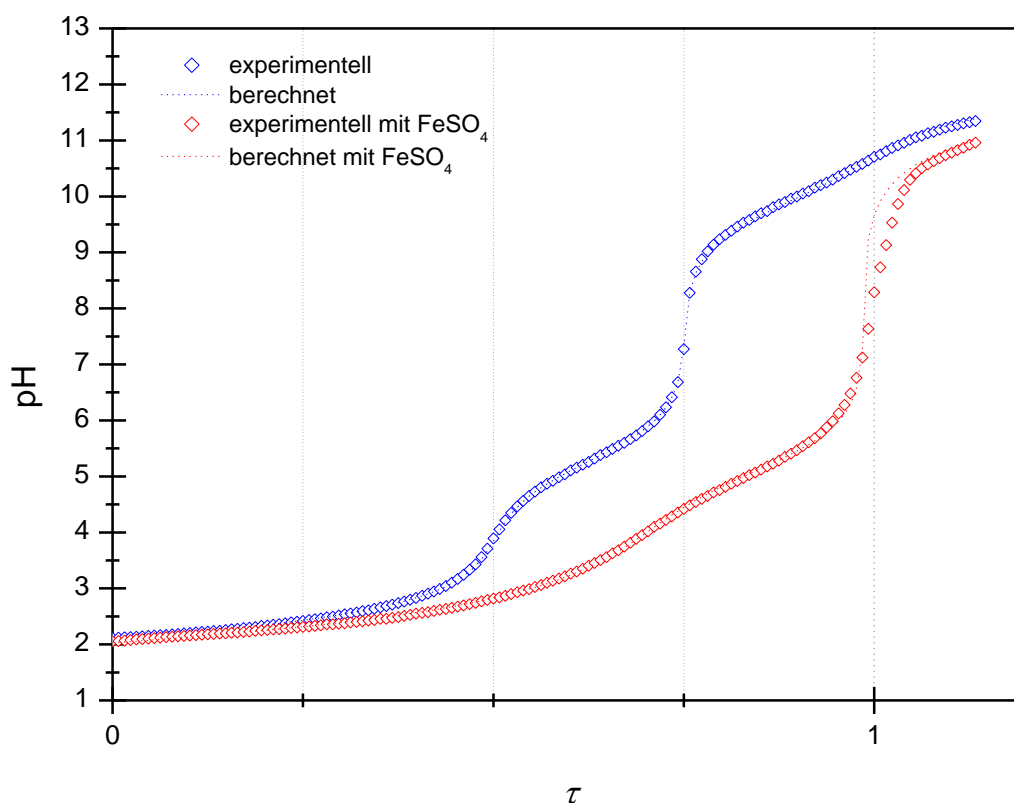
Aus der Struktur von **4** wird deutlich, dass Polyphosphonate, wie die Ethylendiamintetrakis-(methylenphosphonsäure), in ihrem Koordinationsverhalten zur Bildung von Koordinationspolymeren neigen, wie sie bei Phosphonsäuren oft zu beobachten ist.<sup>[46]</sup> Daneben eröffnet sich für Phosphonate auch die Möglichkeit bei unterschiedlichen Protonierungsgraden verschiedene Komplexspezies zu bilden, sodass es folglich nahe liegt, das Koordinationsverhalten der eingangs aufgezählten Phosphonsäuren vor allem in wässriger Lösung zu untersuchen, um die Schwierigkeit, Einkristalle von entsprechenden Komplexverbindungen mit Eisen(II)-Kationen zu erhalten, zu verstehen.

### 3.2.4. Alkalimetrische Untersuchung von Aminmethylenphosphonsäuren

Im Gegensatz zu entsprechenden Amincarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure (edta) und Nitrilotriessigsäure (nta) sind in Datenbanken für Aminmethylenphosphonsäuren vergleichsweise wenig Informationen über Dissoziationskonstanten der reinen Säuren und Beständigkeitskonstanten für Eisen(II)-Komplexe hinterlegt. Auch bereits vorliegende Daten zu einer bestimmten Phosphonsäure unterscheiden sich, sodass in dieser Arbeit über alkalimetrische Untersuchungen die fehlenden Informationen ermittelt und diese untereinander vergleichbar gemacht werden sollten. Hierzu wurden sowohl 1,5 mmol der reinen Säuren, mit Ausnahme von  $H_4pmida$  mit 1,6 mmol, als auch entsprechende 1:1-Gemische mit Eisen(II)-sulfat mit 0,5 M NaOH titriert. Zum Einstellen einer konstanten Ionenstärke in den jeweiligen Lösungen wurde zusätzlich 0,5 mol Natriumperchlorat zugegeben. Um den Einfluss von Kohlenstoffdioxid aus der Luft, das in wässrigen Systemen zu Hydrogencarbonat reagieren kann, zu unterbinden, wurde das Gas aus allen Titrierlösungen zu Beginn zunächst mit Argon und anschließend für etwa 15 Minuten mit Stickstoff verdrängt und während der Messungen die Reaktionslösung durch einen stetigen Gasstrom unter Inertgasatmosphäre gehalten. Ziel war es, aus den so erhaltenen Datensätzen für die eingesetzten Phosphonsäuren erst die zugehörigen Dissoziationskonstanten  $pK_a$  zu ermitteln, um im Anschluss für die entsprechenden Titrationsen mit  $FeSO_4$  in der Lösung vom pH-Wert abhängige Verteilungen möglicher Komplexverbindungen aus den Säuren, ihren Anionen und dem Metallkation aufzustellen und die entsprechenden Beständigkeitskonstanten zu bestimmen. Als verwandte Moleküle werden im Folgenden die Ergebnisse für *N*-Phosphonomethyliminodiessigsäure, *N,N'*-Bis(phosphonomethyl)glycin, Nitrilotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure), *N*-Phosphonomethylglycin sowie Iminobis(methylenphosphonsäure) näher erläutert und miteinander verglichen. Um den Einfluss von  $Fe^{2+}$  in der Titrierlösung zu zeigen, werden die Titrationskurven mit gelöstem  $FeSO_4$  mit denen der reinen Säuren ohne Eisen(II)-Zusatz im selben Diagramm abgebildet. Statt des Volumens wird der Titrationsgrad  $\tau$  angegeben, der bei einer *n*-protonigen Säure bei der Zugabe von *n* Äquivalenten Base den Wert 1 annimmt. Die experimentell gemessenen Titrationsverläufe wurden mit Hilfe des Computerprogramms HYPERQUAD in Speziesverteilungen umgerechnet, die Informationen über den Deprotonierungsgrad und letztendlich über den  $pK_a$ -Wert der jeweiligen Säurespezies in wässriger Lösung geben. Damit die Übersicht gewahrt bleibt, werden im Folgenden für die Anionen der untersuchten Säuren, die mit „L“ bezeichnet werden, die Ladungen weggelassen. Die Güte der Verfeinerung von experimentellen Datenpunkten durch einen Funktionsgraphen von HYPERQUAD wird durch den  $\sigma$ -Wert ausgedrückt. Dieser sollte so niedrig wie möglich sein, damit die Auswertung der Titration eine qualitativ verlässliche Speziesverteilung ergibt.

### 3.2.4.1. *N*-Phosphonomethyliminodiessigsäure ( $H_4pmida$ )

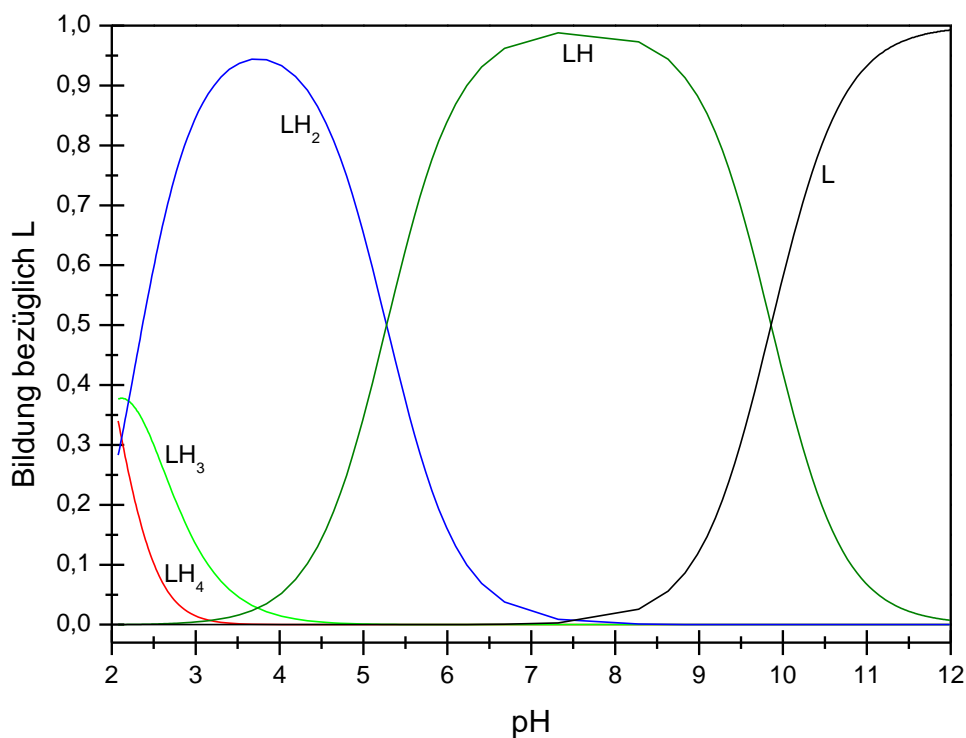
Für die vierprotonige *N*-Phosphonomethyliminodiessigsäure  $H_4pmida$  ist der Titrationsverlauf in Abbildung 3-12 dargestellt.



**Abbildung 3-12:** Titrationsgrad  $\tau$  der Umsetzung reinen *N*-Phosphonomethyliminodiessigsäure mit Natriumhydroxid (blau) und der Umsetzung von  $H_4pmida$  mit  $NaOH$  in Anwesenheit von  $FeSO_4$  in der Lösung (rot); der Titrationsgrad  $\tau$  nimmt bei der Zugabe der stöchiometrisch benötigten Basenmenge den Wert 1,0 an.

Der Titrationsverlauf von  $H_4pmida$  ist zunächst von einer äußerst geringen pH-Änderung geprägt. Ab der Zugabe eines Basenvolumens von 6,5 mL zeigt die reine *N*-Phosphonomethyliminodiessigsäure einen ersten Äquivalenzpunkt. Hier ändert auch die rote Kurve der Titrierlösung aus Säure und  $FeSO_4$  ihre Steigung, verläuft aber klar unterhalb der schwarzen mit der reinen Säure ohne Eisen(II)-Ionen. Diese weist bei einem  $NaOH$ -Verbrauch von 10 mL eine weitere Protonenabgabe mit einem sprunghaften Anstieg des pH-Wertes der Lösung auf, während das Eisen(II)- $pmida$ -System erst nach Zugabe von 13 mL Hydroxid ins Alkalische und schließlich in die Sättigung übergeht. Bei letzterem ist eine deutliche Abweichung der berechneten Titrations-

kurve von der experimentell bestimmten im pH-Bereich zwischen 7 und 11 auffallend. Hier kommt es im Experiment zur Niederschlagsbildung, bedingt durch Eisen(II)-Hydroxid oder Hydroxido-Komplexe, und damit zu einer Veränderung der Konzentration von  $\text{Fe}^{2+}$  und Ligand in der Lösung. Die für die reine Phosphonsäure  $\text{H}_4\text{pmida}$  ermittelte Speziesverteilung ist Abbildung 3-13 zu sehen.



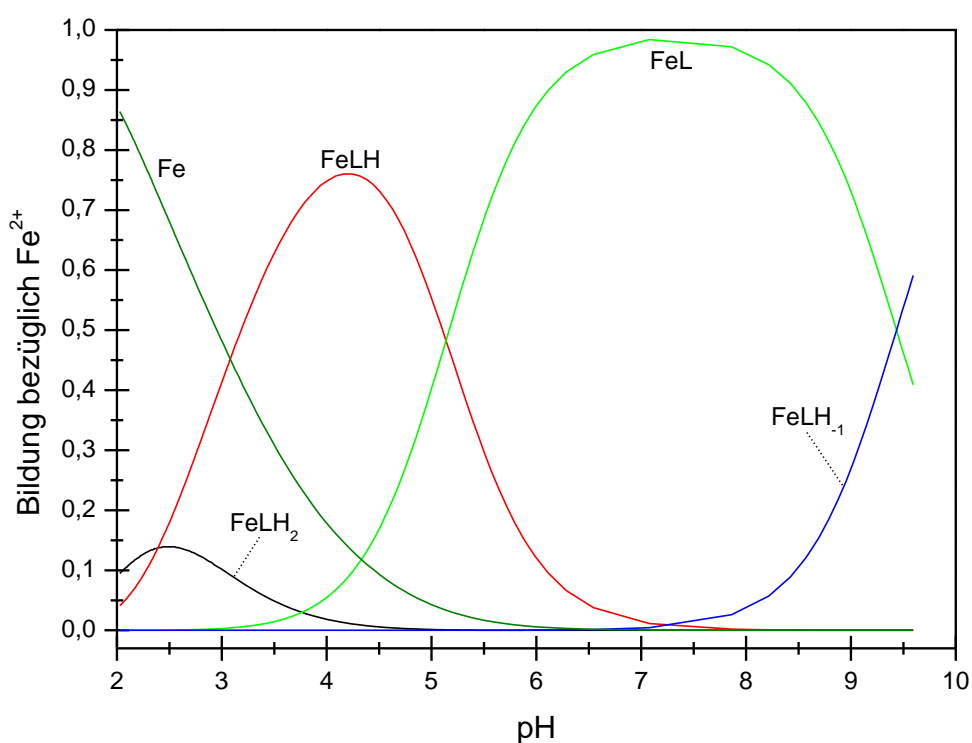
**Abbildung 3-13:** Speziesverteilungsdiagramm der Umsetzung von  $\text{H}_4\text{pmida}$  mit  $\text{NaOH}$ .

Dabei sind zunächst die vollprotonierte und die einfach deprotonierte Spezies mit einem Anteil von 35% und 38% zu sehen, die bis zum pH-Wert von 4 vollständig unter Entstehung von  $\text{LH}_2$  mit maximal 94% verschwinden. Zwischen pH 6 und 10 dominiert die einprotonige Säure  $\text{LH}$  mit 97%, bis schließlich das Säureanion  $\text{L}$  ausgebildet wird. Die hieraus errechneten  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werte für die *N*-Phosphonomethyliminodiessigsäure sind in Tabelle 3-5 zusammengefasst.

**Tabelle 3-5:** Dissoziationskonstanten von  $\text{H}_4\text{pmida}$ ; in der ersten Zeile sind die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse aufgeführt.

	$\text{p}K_{\text{a}1}$	$\text{p}K_{\text{a}2}$	$\text{p}K_{\text{a}3}$	$\text{p}K_{\text{a}4}$
<b><math>\text{H}_4\text{pmida}</math></b>	2,03	2,20	5,28	9,86
Literatur <sup>[140]</sup>	2,00	2,25	5,57	10,76
KCl ( $I = 0,1 \text{ M}$ ; $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )				

Sowohl im sauren als auch leicht Basischen entsprechen sich die Dissoziationskonstanten bis auf eine leichte Abweichung von mindestens 0,03 bis 0,29 im Vergleich mit Messergebnissen von SCHWARZENBACH, ACKERMANN und RUCKSTUHL.<sup>[140]</sup> Dagegen beträgt die Differenz im stark Alkalischen mit 0,9 nahezu eine ganze Zehnerpotenz der Säurestärken  $K_{\text{a}}$ . Diese Dissoziationskonstanten wurden genutzt, um aus den Titrationsdaten mit  $\text{FeSO}_4$  die Speziesverteilung mit  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in der Titrierlösung zu bestimmen. Sie ist aus Abbildung 3-14 entnehmen.



**Abbildung 3-14:** Speziesverteilung der Umsetzung von  $\text{H}_4\text{pmida}$  mit  $\text{NaOH}$  in Anwesenheit von  $\text{FeSO}_4$  in der Lösung; die Verfeinerung ergab einen  $\sigma$ -Wert von 4,23.

Zu Beginn der Titration liegen freie  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen vor, allerdings nur mit einem Anteil von etwa 80% bei pH 2 bis 3, da bei diesen Werten das Eisen(II)-Kation bereits vom einfach deprotonierten Anion  $\text{LH}_2$  koordiniert wird. Mit steigendem pH-Wert bindet das einfach protonierte Säureanion an das Zentralmetall, bevor im leicht Basischen das vollständig deprotonierte  $\text{pmida}$  mit bis zu 98% als Hauptspezies einen Komplex bildet. Wird der pH-Wert durch Basezugabe weiter erhöht, entsteht eine Hydroxido-Spezies  $\text{FeLH}_{-1}$ , deren Gehalt zunimmt. Die Bruttobeständigkeitskonstanten der Spezies aus  $\text{H}_4\text{pmida}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  stehen in Tabelle 3-6.

**Tabelle 3-6:** Logarithmierte Beständigkeitskonstanten aus der Umsetzung von  $\text{H}_4\text{pmida}$  mit  $\text{Fe}^{2+}$ ; die Verfeinerung ergab einen  $\sigma$ -Wert von 4,23; die Ladungen der Spezies sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Spezies	$\lg\beta$	Spezies	$n/\text{mmol}$
$\text{H}_{-1}$	-13,73	Fe	1,50
LH	9,86	L	1,60
$\text{LH}_2$	15,13	H	6,40
$\text{LH}_3$	17,34		
$\text{LH}_4$	19,37		
$\text{FeLH}_2$	16,89		
$\text{FeLH}$	14,50		
$\text{FeL}$	9,36		
$\text{FeLH}_{-1}$	-1,97		

Es ist zu bemerken, dass die Spezies  $\text{FeLH}_2$  mit einem  $\lg\beta$ -Wert von 16,89 die am wenigsten ausgeprägte in der Lösung ist, während  $\text{FeL}$  mit einer Beständigkeitskonstante von 9,36 mit etwa 97% als Hauptkomponente wirkt. Ab einem pH-Wert von 8 bildet sich eine Hydroxido-Spezies  $\text{FeLH}_{-1}$  aus, die die eingangs erwähnte Bildung des grünen Feststoffes im stark Basischen eine mögliche Erklärung gibt. Die Tatsache, dass bei Phosphonsäuren die noch protonierte Säure bereits in der Lage ist, dass Metallkation zu koordinieren, ist auch in der Literatur bereits bekannt. Die entsprechenden Vergleichswerte für  $\lg\beta$  sind in Tabelle 3-7 zusammengestellt.

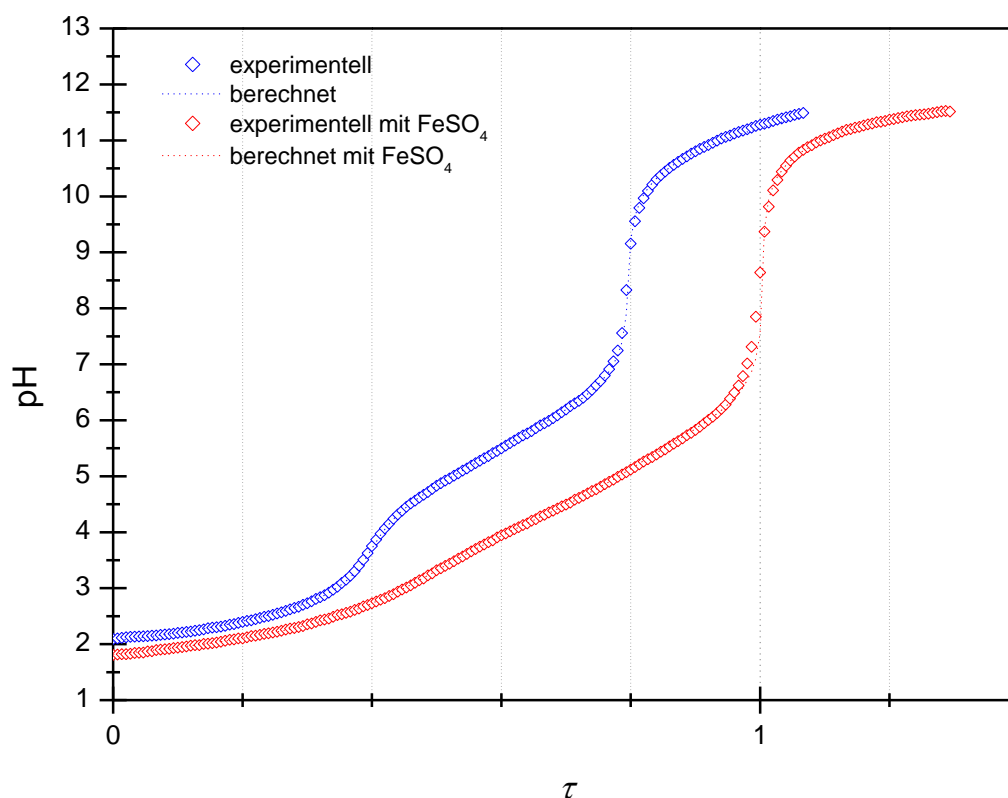
**Tabelle 3-7:** Beständigkeitskonstanten  $K$  von Komplexspezies mit pmida als Ligand und  $\text{Fe}^{2+}$  als Zentralmetall; die Ladungen der Komponenten wurden zur besseren Übersicht weggelassen; in der ersten Zeile sind die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse aufgeführt; zu den Literaturwerten sind Messtemperatur, Elektrolyt für Ionenstärke  $I$  und Konzentration des Elektrolyts angegeben.

$K$	$\text{Fe} + \text{L} \rightleftharpoons \text{FeL}$	$\text{FeL} + \text{H} \rightleftharpoons \text{FeLH}$	$\text{FeLH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{FeLH}_2$
<b><math>\text{H}_4\text{pmida} + \text{FeSO}_4</math></b>	9,36	5,14	2,39
Literatur <sup>[141]</sup> $\text{KNO}_3$ ( $I = 0,1 \text{ M}$ ; $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )	11,60	5,45	3,60
Literatur <sup>[142]</sup> $\text{NaCl}$ ( $I = 0,1 \text{ M}$ ; $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )	9,86	5,41	

Für die Hauptspezies FeL lässt sich eine Abweichung der gemessenen Beständigkeitskonstante mit 9,36 von entsprechenden Literaturwerten von 9,86 und besonders von 11,90 mit einer Differenz von 2,27 feststellen, während die Ergebnisse für die Komponenten FeLH und FeLH<sub>2</sub> eine gute Übereinstimmung im Datenvergleich finden.<sup>[141]</sup> Aus H<sub>4</sub>pmida lässt sich durch Substitution einer Carboxymethyl- durch eine zweite Methylenphosphonsäuregruppe das homologe H<sub>5</sub>bpmg ableiten, dessen Dissoziations- und Beständigkeitskonstanten für Eisen(II)-Komplexe sich von denen für H<sub>4</sub>pmida vergleichen lassen, aber doch unterscheiden.

### 3.2.4.2. *N,N*-Bis(phosphonomethyl)glycin ( $H_5bpmg$ , Glyphosin)

Die Titrationskurve der fünfprotonigen Phosphonsäure *N,N*-Bis(phosphonomethyl)glycin ist Abbildung 3-15 dargestellt.

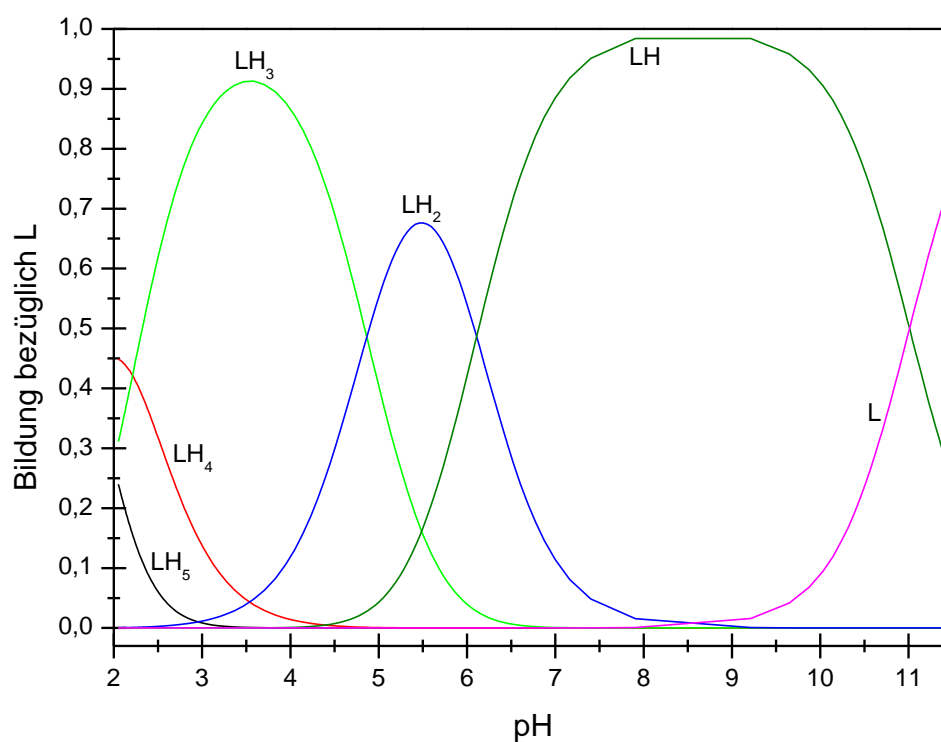


**Abbildung 3-15:** Titrationsgrad  $\tau$  der Umsetzung von reinem *N,N*-Bis(phosphonomethyl)glycin mit Natriumhydroxid (blau) und der Umsetzung von  $H_5bpmg$  mit NaOH in Anwesenheit von  $FeSO_4$  in der Lösung (rot); der Titrationsgrad  $\tau$  nimmt bei der Zugabe der stöchiometrisch benötigten Basenmenge den Wert 1,0 an.

Der Verlauf beginnt bei einem pH-Wert von etwa 2 und steigt zunächst sowohl mit als auch ohne Eisen(II)-Ionen in der Lösung langsam an. Im Falle der reinen Säure wird nach Zugabe von 6 mL Natriumhydroxid bereits der erste Äquivalenzpunkt erreicht, während in Anwesenheit von  $FeSO_4$  die Kurve nur ihre Steigung ändert. Ein weiterer markanter Wendepunkt ist für die eisenfreie Säurelösung bei einem Basenverbrauch von 12 mL und für die eisenhaltige bei 15,5 mL erkennbar. Gibt man NaOH im Überschuss dazu, zeigt sich bei beiden Graphen eine Sättigung, wobei die  $Fe^{2+}$ -Lösung im stark alkalischen Bereich wie bereits bei  $H_4pmda$  zusätzlich die Bildung eines



dunkelgrünen, unlöslichen Feststoffes aufweist. Das Ergebnis der Speziesverteilung für die reine Säure  $H_5$ Glyphosin ist in Abbildung 3-16 wiedergegeben.



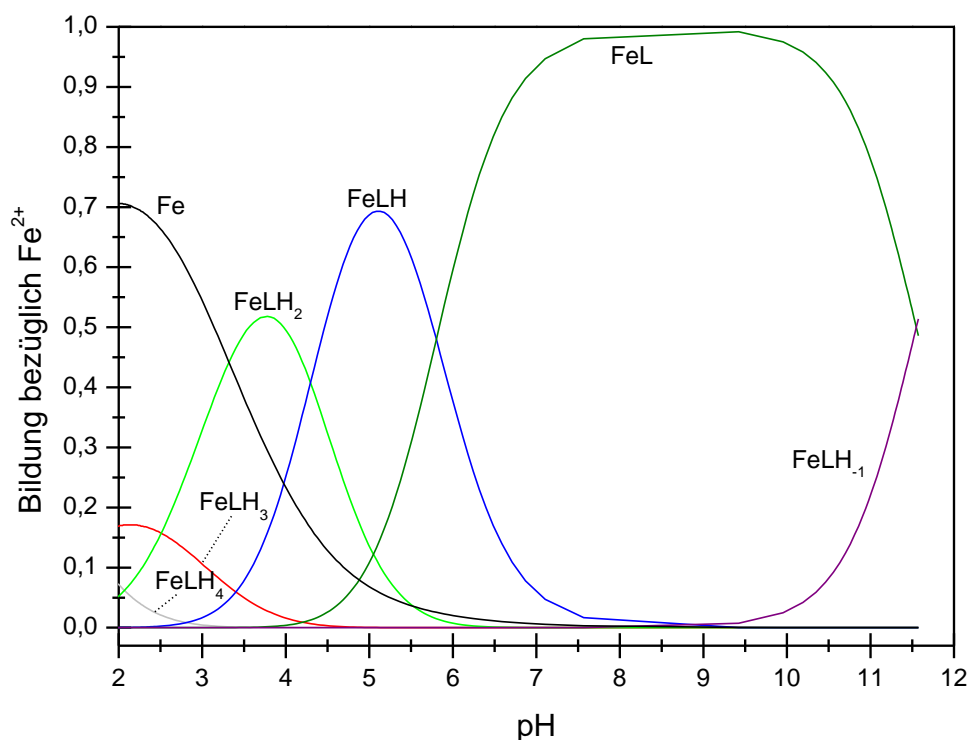
**Abbildung 3-16:** Speziesverteilung der Umsetzung von  $H_5$ bpmg mit NaOH.

Im Gegensatz zu  $H_4$ pmida ist hier die reine Säure mit 24% deutlich weniger ausgeprägt. Im sauren pH-Bereich treten hauptsächlich  $LH_3$  mit 91% und  $LH_2$  mit 67% auf. Nach dem Übergang ins Basische ist die einfach protonierte Spezies  $LH$  mit 98% als Hauptkomponente zu erkennen. Erst ab pH 10 macht sich das Säureanion bemerkbar und erreicht bis pH 11 etwa 50%. Die entsprechenden Werte der Säurestärken sind in Tabelle 3-8 zu finden.

**Tabelle 3-8:** Dissoziationskonstanten von H<sub>5</sub>bpmg; in der ersten Zeile sind die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse aufgeführt; zu den jeweiligen Literaturwerten sind Messtemperatur, Elektrolyt für Ionenstärke *I* und Konzentration des Elektrolyts angegeben.

	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	$pK_{a4}$	$pK_{a5}$
<b>H<sub>5</sub>bpmg</b>	1,78	2,21	4,86	6,11	11,01
Literatur <sup>[141]</sup> KNO <sub>3</sub> ( <i>I</i> = 0,1 M; 25 °C)	1,10	2,07	5,02	6,41	11,80
Literatur <sup>[143]</sup> NaCl ( <i>I</i> = 0,1 M; 25 °C)	1,42	2,10	5,02	6,40	11,19
Literatur <sup>[144]</sup> KNO <sub>3</sub> ( <i>I</i> = 0,1 M; 25 °C)	1,73	2,00	5,01	6,73	10,80

Neben der Zunahme der Basizität des Stickstoffatoms, die hier durch den  $pK_{a5}$ -Wert angegeben wird, nimmt der  $pK_1$ -Wert im Vergleich zur Phosphonomethyliminodiessigsäure ab. Auch im Falle von H<sub>5</sub>bpmg sind teilweise große Unterschiede zwischen in dieser Arbeit bestimmten und durch vorangegangene Messungen publizierte Säurestärken erkennbar. Der  $pK_{a5}$ -Wert für *N,N*-Bis(phosphonomethyl)glycin lässt sich in die Literaturwerte zwischen 11,19 und 10,80 einordnen. Hier wird allerdings deutlich, dass, obwohl SAWADA und MARTELL mit einer 0,1 M KNO<sub>3</sub>-Lösung die gleichen Reaktionsbedingungen wählten, die beiden Autoren dennoch signifikant voneinander abweichen.<sup>[141,144]</sup> Die Tatsache, dass bei Phosphonsäuren die noch protonierte Säure bereits in der Lage ist, ein Metallkation zu koordinieren, kann im Falle von H<sub>5</sub>bpmg weiter veranschaulicht werden. Das hierzu korrespondierende Speziesverteilungsdiagramm mit Fe<sup>2+</sup> als Zentralatom ist aus Abbildung 3-33 zu entnehmen.



**Abbildung 3-17:** Speziesverteilung der Umsetzung von  $\text{H}_3\text{bmpg}$  mit  $\text{NaOH}$  in Anwesenheit von  $\text{FeSO}_4$  in der Lösung; die Verfeinerung ergab einen  $\sigma$ -Wert von 2,34.

Das freie Eisen(II)-Kation ist mit etwa 70% geringer im Vorkommen als bei  $\text{H}_4\text{pmida}$ . Dagegen reagieren das einfach und zweifach deprotonierte Säureanion mit dem Metallion schon bei kleinen pH-Werten zu einem Komplex  $\text{FeLH}_4$  und  $\text{FeLH}_3$ . Bis pH 7 dominieren  $\text{FeLH}_2$  und  $\text{FeLH}$  abwechselnd, bis schließlich im schwach alkalischen Bereich  $\text{FeL}$  mit fast 100% Anteil bezüglich  $\text{Fe}^{2+}$  als Hauptspezies überwiegt. Bei einem Überschuss an Base wird, wie im Falle von  $\text{H}_4\text{pmida}$  zuvor, die Bildung einer Hydroxido-Verbindung erkennbar, die bis zum pH-Wert von 12 stetig zunimmt. Die genauen Zahlenwerte der Bruttobeständigkeitskonstanten zu dieser Verteilung sind in Tabelle 3-9 zu finden.

**Tabelle 3-9:** Logarithmierte Beständigkeitskonstanten von  $H_5bpmg$  mit  $Fe^{2+}$ ; die Verfeinerung ergab einen  $\sigma$ -Wert von 2,34; die Ladungen der Spezies sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Spezies	$lg\beta$	Spezies	$n/mmol$
$H_{-1}$	-13,73	Fe	1,50
LH	10,72	L	1,50
$LH_2$	16,57	H	7,50
$LH_3$	21,18		
$LH_4$	22,25		
$LH_5$	22,64		
$FeLH_4$	24,47		
$FeLH_3$	22,85		
$FeLH_2$	20,34		
$FeLH$	16,04		
$FeL$	10,24		
$FeLH_{-1}$	-1,31		

Wieder nehmen die  $lg\beta$ -Werte von der geringer vorkommenden Spezies  $FeLH_4$  mit 24,47 über  $FeLH_3$  mit 22,85,  $FeLH_2$  mit 20,34 und  $FeLH$  mit 16,04 bis zur Hauptspezies  $FeL$  mit 10,24 ab. Auch die Bildung des Hydroxido-Komplexes scheint im Vergleich zu  $H_4pmda$  etwas zurückzugehen. Die entsprechenden Schrittkonstanten  $K$  für die Gleichgewichte zwischen  $FeLH_2$  und  $FeLH$ , zwischen  $FeLH$  und  $FeL$ , sowie zwischen  $Fe$ ,  $L$  und  $FeL$  sind mit publizierten Werten aus der Literatur vergleichbar. Diese sind in Tabelle 3-10 zusammengefasst.

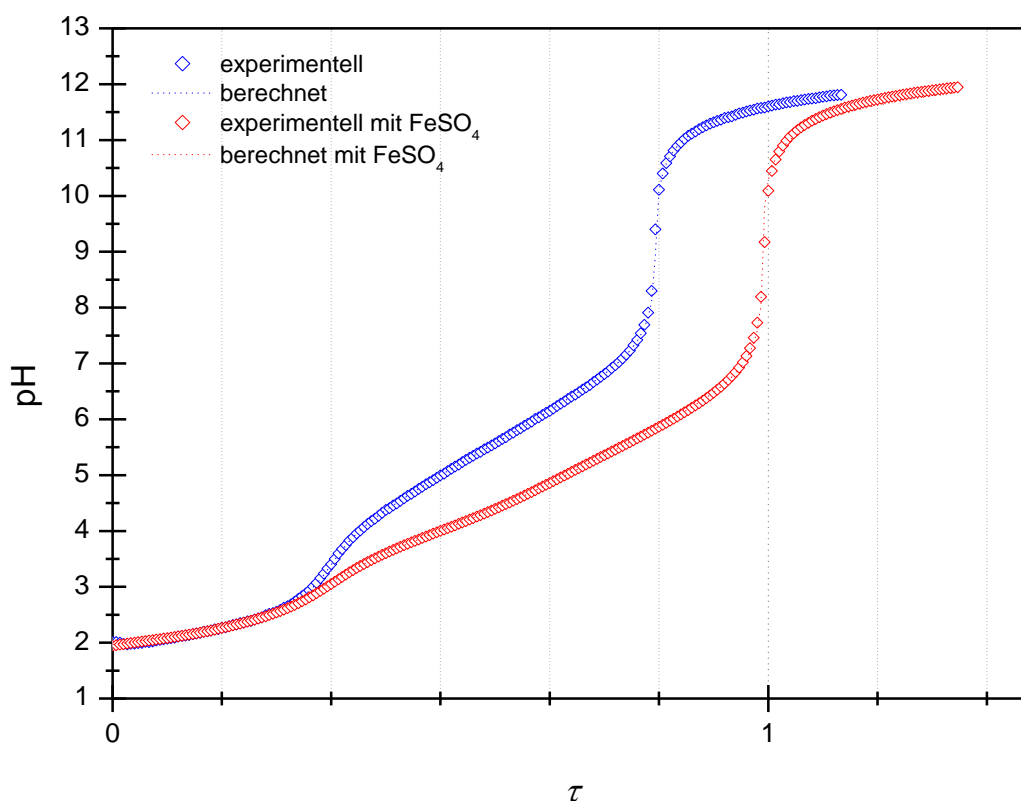
**Tabelle 3-10:** Beständigkeitskonstanten  $K$  von Komplexspezies mit bpmg als Ligand und  $\text{Fe}^{2+}$  als Zentralmetall; die Ladungen der Komponenten wurden zur besseren Übersicht weggelassen; in der ersten Zeile sind die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse aufgeführt; zu den Literaturwerten sind Messtemperatur, Elektrolyt für Ionenstärke  $I$  und Konzentration des Elektrolyts angegeben.

$K$	$\text{Fe} + \text{L} \rightleftharpoons \text{FeL}$	$\text{FeL} + \text{H} \rightleftharpoons \text{FeLH}$	$\text{FeLH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{FeLH}_2$
<b><math>\text{H}_5\text{bpmg} + \text{FeSO}_4</math></b>	10,24	5,80	4,30
Literatur <sup>[141]</sup>	11,90	6,14	4,56
$\text{KNO}_3$ ( $I = 0,1 \text{ M}$ ; $25^\circ\text{C}$ )			

Bei  $\text{H}_5\text{bpmg}$  lässt sich für die Hauptspezies  $\text{FeL}$  eine stärkere Abweichung der gemessenen Beständigkeitskonstante von 10,24 vom entsprechenden durch SAWADA veröffentlichten Literaturwert von 11,90 feststellen, während die Ergebnisse für die Komponenten  $\text{FeLH}$  und  $\text{FeLH}_2$  eine gute Übereinstimmung im Datenvergleich finden.<sup>[141]</sup> Der  $\lg\beta$ -Wert von  $\text{FeL}$  liegt wie bereits die Dissoziationskonstante  $\text{p}K_{\text{a}5}$  mehr im Basischen als bei  $\text{H}_4\text{pmida}$ . Diese Tendenz der Verschiebung sowohl der Äquivalenzpunkte der reinen Säuren als auch der Beständigkeitskonstanten des Gleichgewichtes zwischen  $\text{Fe}$ ,  $\text{L}$  und  $\text{FeL}$  von  $\text{H}_4\text{pmida}$  zum  $\text{H}_5\text{bpmg}$  in den alkalischen Bereich setzt sich auch bei der Nitrilotris(methylenphosphonsäure)  $\text{H}_6\text{ntmp}$  fort.

### 3.2.4.3. Nitrilotris(methylenphosphonsäure) ( $H_6ntmp$ )

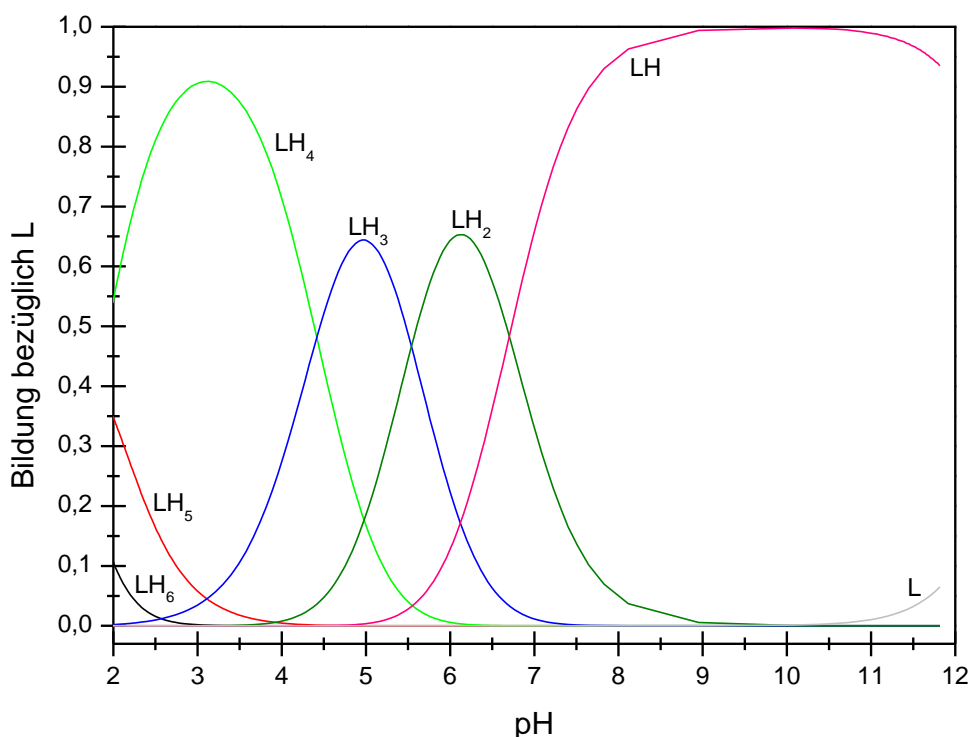
Die Ergebnisse der Titration der reinen Nitrilotris(methylenphosphonsäure)  $H_6ntmp$  mit und ohne Anwesenheit von Eisen(II)-Kationen ist in Abbildung 3-18 gezeigt.



**Abbildung 3-18:** Titrationsgrad  $\tau$  der Umsetzung reinen Nitrilotris(methylenphosphonsäure) mit Natriumhydroxid (blau) und der Umsetzung von  $H_6ntmp$  mit NaOH in Anwesenheit von  $FeSO_4$  in der Lösung (rot); der Titrationsgrad  $\tau$  nimmt bei der Zugabe der stöchiometrisch benötigten Basenmenge den Wert 1,0 an.

In beiden Fällen sind die Graphen bei geringer Zugabe von NaOH nahezu identisch, bis bei einem zugeführten Volumen von 6 mL an Hydroxid-Ionen die Kurve der freien Säure über einen ersten Äquivalenzpunkt in eine höhere Steigung übergeht. Auch für die eisenhaltige Lösung ist ein ähnlicher Verlauf zu sehen, obwohl der Anstieg bis zum Wendepunkt bei einer verbrauchten Menge von 18 mL an Natriumhydroxid etwas flacher erfolgt als der beim reinen  $H_6ntmp$ , dessen wässrige Lösung bereits nach Hinzufügen von 14,5 mL NaOH ihren pH-Wert ins Basische ändert. Damit erweist sich  $H_6ntmp$  im Vergleich mit den zuvor untersuchten Säuren  $H_4pmda$  und  $H_5bpmg$  als die stärkste. Das ist allerdings auch zu erwarten, denn  $H_6ntmp$  besitzt drei stark saure

Methylenphosphonsäurefunktionen, während  $H_4pmida$  neben zwei schwächer sauren Carboxymethylgruppen nur eine aufweist. Dies wirkt sich ebenso auch auf die Lösungen mit zusätzlichem  $FeSO_4$  aus. Um die eisenhaltigen Titrationslösungen zu neutralisieren bedarf es bei  $H_6ntmp$  eben 1 oder 2 Basenäquivalente mehr als bei  $H_5bpmg$  und  $H_4pmida$ . Die Verschiebung des Äquivalenzpunktes von  $H_6ntmp$  ins Basische wird an der aus den Titrationsdaten erhaltenen Speziesverteilung deutlich, die in Abbildung 3-19 dargestellt ist.



**Abbildung 3-19:** Speziesverteilungsdiagramm der Umsetzung von  $H_6ntmp$  mit NaOH.

Wie bei den Säuren zuvor ist auch in diesem Fall im stark sauren Bereich die undissoziierte Spezies  $LH_6$  zu erkennen, mit knapp 10% allerdings wesentlich geringer als bei  $H_5bpmg$  oder  $H_4pmida$ . Bis zu einem pH-Wert von 7 wechseln sich  $LH_5$  mit 35%,  $LH_4$  mit maximal 91% sowie  $LH_3$  und  $LH_2$  mit Höchstwerten von 65% und 66% ab. Im Basischen bildet sich hauptsächlich die einfach protonierte Spezies aus, lediglich im stark Alkalischen findet sich das Säureanion  $L$ , dessen Anteil auf einen Wert von 6% ansteigt. Das im Vergleich der vorhergehenden Säuren  $H_5bpmg$  und  $H_4pmida$  niedrigere Vorkommen der vollständig protonierten Spezies  $LH_6$  aber auch der deprotonierten Spezies  $L$  sind im Einklang mit einem entsprechend niedrigen  $pK_{a1}$ -Wert und einem hohen  $pK_{a6}$ -Wert. Die  $pK_a$ -Werte der einzelnen Titrationsstufen für  $H_6ntmp$  sind in Tabelle 3-11 zusammengefasst. Insgesamt ist festzustellen, dass ausgehend von  $H_4pmida$ ,  $H_5bpmg$

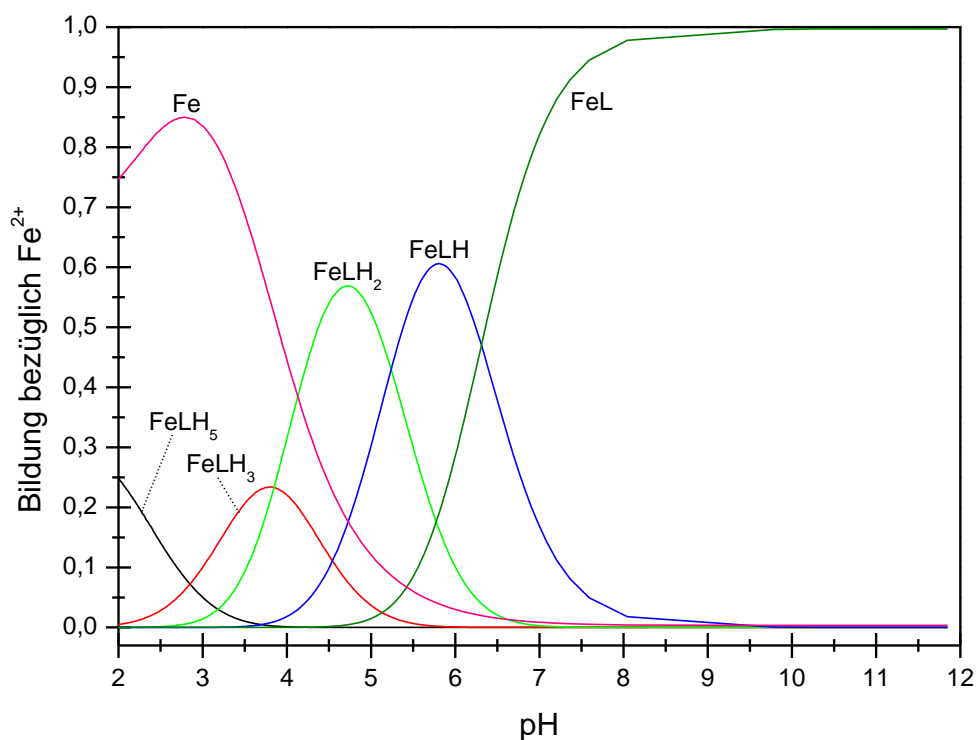
zu  $H_6ntmp$  hin die  $pK_{a1}$ -Werte zunehmend kleiner, die reinen Säuren demnach saurer, und die  $pK_a$ -Werte des Gleichgewichts zwischen LH und L größer werden.

**Tabelle 3-11:** Dissoziationskonstanten von  $H_6ntmp$ ; in der ersten Zeile sind die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse aufgeführt; zu den jeweiligen Literaturwerten sind Messtemperatur, Elektrolyt für Ionenstärke  $I$  und Konzentration des Elektrolyts angegeben.

	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	$pK_{a4}$	$pK_{a5}$	$pK_{a6}$
<b><math>H_6ntmp</math></b>	1,49	1,81	4,42	5,54	6,70	12,98
Literatur <sup>[145]</sup>						
$Me_4NCl$ ( $I = 0,5$ M; 25 °C)		1,20	4,60	6,10	7,20	11,94
Literatur <sup>[146]</sup>						
$KCl$ ( $I = 0,2$ M; 25 °C)		~1,00	4,53	5,74	7,18	12,27
Literatur <sup>[147]</sup>						
$KNO_3$ ( $I = 0,1$ M; 25 °C)	0,50	1,60	4,59	5,90	7,22	12,50
Literatur <sup>[148]</sup>						
$KCl$ ( $I = 0,2$ M; 25 °C)			4,46	5,69	6,98	12,30
Literatur <sup>[149]</sup>						
$KNO_3$ ( $I = 0,1$ M; 25 °C)		1,40	4,62	5,88	7,15	12,80

Auch wird aus Tabelle 3-11 ersichtlich, dass die in dieser Arbeit berechneten  $pK_a$ -Werte von den Literaturwerten besonders im stark sauren, bei niedrigen sowie im stark basischen Bereich bei hohen Dissoziationskonstanten erheblich voneinander abweichen. Dabei gilt es jedoch zu berücksichtigen, dass Werte der Beständigkeitskonstanten je nach Publikation erheblich schwanken können, zumal andere Elektrolyte in unterschiedlichen Konzentrationen zur Regulierung der Ionenstärke eingesetzt wurden und andere Reaktionstemperaturen während der alkalimetrischen Titrations gegeben waren. Dennoch lassen sich die in dieser Arbeit ermittelten  $pK_a$ -Werte mit Literaturergebnissen in Beziehung bringen und mit ihrer Hilfe Beständigkeitskonstanten für mögliche Eisen(II)-Komplexspezies bestimmen, die in einer Reaktionslösung aus  $H_6ntmp$  und  $FeSO_4$  entstehen können. Die resultierende Speziesverteilung der in dieser Arbeit durchgeführten Titration ist aus Abbildung 3-20 zu entnehmen.





**Abbildung 3-20:** Speziesverteilung der Umsetzung von  $H_6ntmp$  mit  $NaOH$  in Anwesenheit von  $FeSO_4$  in der Lösung; die Verfeinerung ergab einen  $\sigma$ -Wert von 3,21.

Die Säure ist im stark Sauren bereits einfach deprotoniert und koordiniert zu 25% das Zentralmetall als  $FeLH_5$ . Eine Verbindung mit einem zweifach negativ geladenen Liganden  $FeLH_4$  taucht im Diagramm nicht auf. Erst nach drei abgegebenen Protonen geht die Phosphonsäure mit Eisen(II) einen Komplex ein. Im Laufe der Titration wird der Ligand, gebunden am Metallkation, weiter zu  $FeLH_2$  mit einem Maximalwert von 57% und  $FeLH$  mit 61% relativ zu  $Fe^{2+}$ , deprotoniert, sodass ab einem pH-Wert von 8 nur noch  $FeL$  als Hauptspezies mit einem Anteil von fast 100% in der Lösung zu finden ist. Diese stärkere Neigung von  $ntmp$ , noch im fast vollständig undissoziierten Zustand das Eisen(II)-Kation zu koordinieren, spiegelt sich auch in den Komplexbildungskonstanten wieder, deren Werte in Tabelle 3-12 angegeben sind.

**Tabelle 3-12:** Logarithmierte Beständigkeitskonstanten von  $H_6ntmp$  mit  $Fe^{2+}$ ; die Verfeinerung ergab einen  $\sigma$ -Wert von 3,21; die Ladungen der Spezies sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Spezies	$lg\beta$	Spezies	$n/mmol$
$H_{-1}$	-13,73	Fe	1,49
LH	12,98	L	1,49
LH <sub>2</sub>	19,68	H	8,91
LH <sub>3</sub>	25,22		
LH <sub>4</sub>	29,64		
LH <sub>5</sub>	31,44		
LH <sub>6</sub>	32,93		
FeLH <sub>5</sub>	33,63		
FeLH <sub>3</sub>	27,93		
FeLH <sub>2</sub>	24,09		
FeLH	18,85		
FeL	12,54		

Die Spezies FeLH<sub>5</sub> und FeLH<sub>3</sub> zählen mit den zugehörigen  $lg\beta$ -Werten von 33,63 und 27,93 zu den stabilsten in der Lösung, während die Hauptkomponente FeL, die sich über den größeren pH-Bereich erstreckt, mit 12,54 das Schlusslicht bildet. Bemerkenswert ist auch, dass, obwohl in der Speziesverteilung der reinen Säure ohne Eisen(II)-Zusatz die vollständig deprotonierte Spezies L ausschließlich bei hohen pH-Werten in einem geringen Anteil vorliegt, diese in Form der Hauptkomponente FeL schon im leicht Alkalischen erscheint. Einen Vergleich mit publizierten Beständigkeitskonstanten bietet Tabelle 3-13.

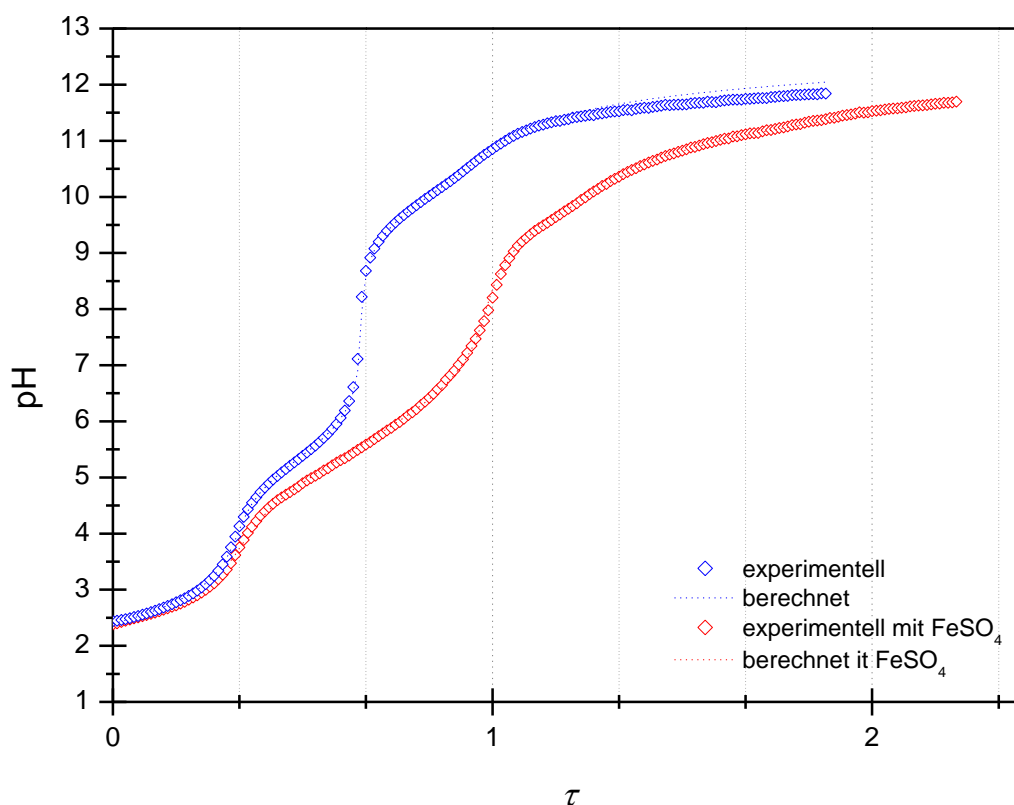
**Tabelle 3-13:** Beständigkeitskonstanten  $K$  von Komplexspezies mit ntmp als Ligand und  $\text{Fe}^{2+}$  als Zentralmetall; die Ladungen der Komponenten wurden zur besseren Übersicht weggelassen; in der ersten Zeile sind die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse aufgeführt; zu den Literaturwerten sind Messtemperatur, Elektrolyt für Ionenstärke  $I$ , Konzentration des Elektrolyts sowie Lösemittel, wenn nicht  $\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt wurde, angegeben.

$K$	$\text{Fe} + \text{L} \rightleftharpoons \text{FeL}$	$\text{FeL} + \text{H} \rightleftharpoons \text{FeLH}$	$\text{FeLH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{FeLH}_2$	$\text{FeLH}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{FeLH}_3$
<b><math>\text{H}_6\text{ntmp} + \text{FeSO}_4</math></b>	12,54	6,31	5,24	3,84
Literatur <sup>[150]</sup>				
$\text{KNO}_3$ ( $I = 0,1 \text{ M}$ ; $25^\circ\text{C}$ )	12,70	6,40	6,30	
Literatur <sup>[151]</sup>				
$\text{KNO}_3$ ( $I = 0,1 \text{ M}$ ; $25^\circ\text{C}$ )	13,50	6,49	5,41	4,20
Literatur <sup>[152]</sup>				
$\text{NaClO}_4$ ( $I = 0,1 \text{ M}$ ; $25^\circ\text{C}$ ; $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ )	12,60	7,00	5,67	4,36

Wie bei der reinen Nitrilotris(methylenphosphonsäure)  $\text{H}_6\text{ntmp}$  weichen die in dieser Arbeit ermittelten Messwerte von denen aus der Literatur ab und sind im Durchschnitt um 0,4 Größenordnungen niedriger als der Mittelwert der Vergleichswerte. Im stark Basischen kann dies auf die erneute Bildung eines dunkelgrünen Niederschlages und im sauren Bereich auf die schlechte Löslichkeit von  $\text{H}_6\text{ntmp}$  in Wasser zurückgeführt werden. In beiden Fällen verändern sich Konzentrationen von Spezies, was eine Verschiebung von Gleichgewichten und schließlich eine Abweichung von Gleichgewichtskonstanten zur Folge hat. Dennoch kann allgemein festgestellt werden, dass im Vergleich von  $\text{H}_4\text{pmida}$ ,  $\text{H}_5\text{bpmp}$  und  $\text{H}_6\text{ntmp}$  mit zunehmender Zahl an Phosphonsäuregruppen am Amin-Stickstoffatom sowohl der  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert des Gleichgewichts zwischen LH und L als auch die Beständigkeitskonstante der Hauptspezies FeL sich ins Alkalische verschiebt. Darüber hinaus haben alle der drei Phosphonsäuren gemeinsam, dass, wie am jeweiligen Titrationsgrad  $\tau$  veranschaulicht, die reinen Säuren noch vor Zugabe des letzten stöchiometrischen Äquivalents an Base den deutlichen Äquivalenzpunkt im leicht Alkalischen aufweisen, während die eisenhaltigen Lösungen diesen erst bei Zugabe der stöchiometrischen Basenvolumen erreichen. Entsprechend verhalten sich auch die sekundären Aminmethylenphosphonsäuren  $\text{H}_3\text{pmp}$  und  $\text{H}_4\text{ibmp}$ , die im Folgenden näher betrachtet werden sollen.

### 3.2.4.4. *N*-Phosphonomethylglycin ( $H_3pmg$ , Glyphosat)

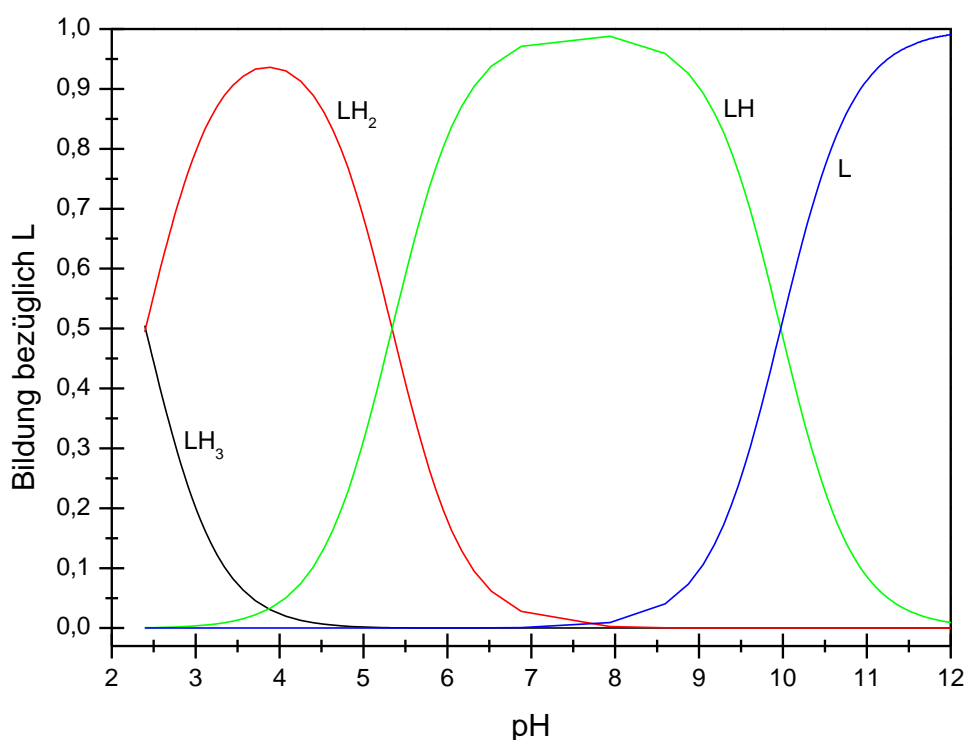
Die Titrationskurven von reinem *N*-Phosphonomethylglycin  $H_3pmg$  und des Reaktionsansatzes mit zusätzlich gelöstem Eisen(II)-sulfat sind in Abbildung 3-21 veranschaulicht.



**Abbildung 3-21:** Titrationsgrad  $\tau$  der Umsetzung von reinem *N*-Phosphonomethylglycin mit Natriumhydroxid (blau) und der Umsetzung von  $H_3pmg$  mit NaOH in Anwesenheit von  $FeSO_4$  in der Lösung (rot); der Titrationsgrad  $\tau$  nimmt bei der Zugabe der stöchiometrisch benötigten Basenmenge den Wert 1,0 an.

Entgegen der zuvor betrachteten Titrationskurven sind hier sowohl bei der freien Säure als auch der eisenhaltigen Lösung deutliche Äquivalenzpunkte zu erkennen. Der erste ist für die beiden Proben fast identisch und liegt bei einem Basenverbrauch von etwa 3 mL. Im Falle der eisenfreien Glyphosat-Lösung steigt der pH-Wert schneller, bereits nach Zugabe von 6 mL NaOH wird 7 bis 8 erreicht. Anders dagegen in Anwesenheit von  $Fe^{2+}$ -Ionen, denn dieser leicht alkalische Bereich wird erst nach Hinzufügen von ungefähr 9 mL Base überschritten. Auffällig ist bei beiden Kurven

allerdings, vor allem aber bei der reinen Phosphonsäure, dass sie vor der Sättigung im stark Basischen einen Knick ausweisen, der als dritter Äquivalenzpunkt gedeutet werden könnte. Die Abweichung der experimentell bestimmten Datenpunkte von den berechneten oberhalb von pH 11 im Falle der reinen Säure ist hier einem Fehler des Titrierautomaten TITRANDO zuzuschreiben, bei dem überschüssige Natrium-Kationen als  $H^+$ -Ionen erfasst werden und dadurch ein niedrigerer pH-Wert gemessen wird. Die berechnete Speziesverteilung aus der Titration der reinen Säure  $H_3pmg$  zeigt Abbildung 3-22.



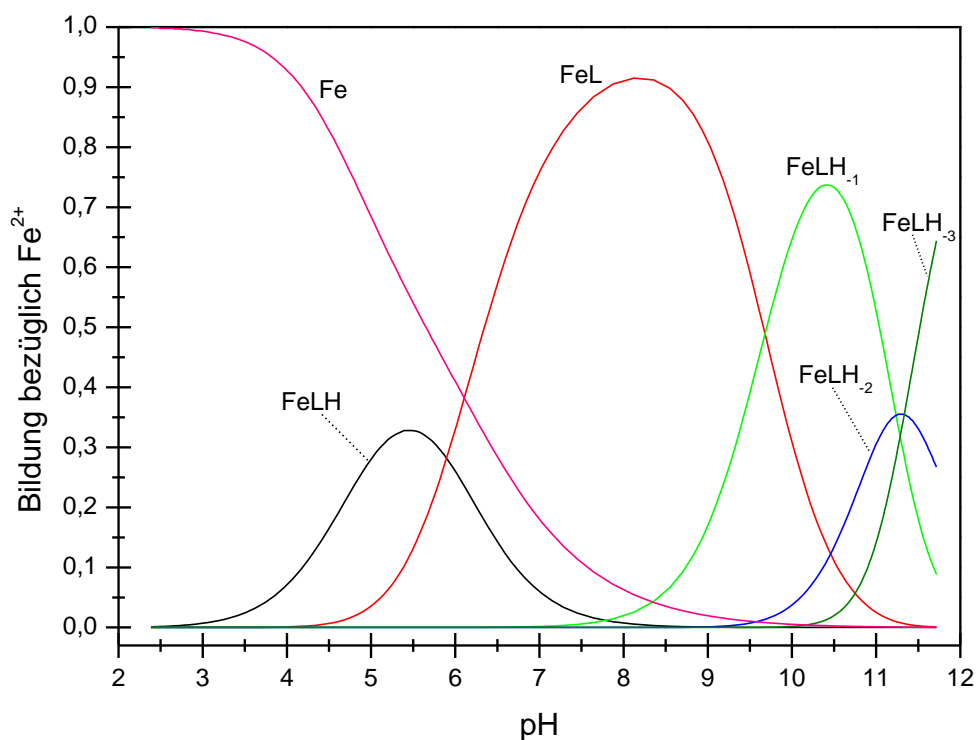
**Abbildung 3-22:** Speziesverteilung der Umsetzung von  $H_3pmg$  mit  $NaOH$ .

Zu sehen ist die zu Beginn der Titration noch vorhandene, dreiprotonige Säure  $LH_3$ , deren Anteil mit steigendem pH-Wert von 50% schnell abnimmt. Gleichzeitig wird  $LH_2$  ausgebildet, die einen Höchstwert von 93% erreicht und damit im sauren Bereich vorherrscht. Das einfach protonierte Anion  $LH$  ist im Neutralen bis leicht Alkalischen mit 98% die Hauptkomponente, bevor es ab einem pH-Wert von 10 durch das vollständig deprotonierte Anion  $L$  abgelöst wird. Die zugehörigen Werte der Säurestärken sind in Tabelle 3-14 zu finden.

**Tabelle 3-14:** Dissoziationskonstanten von  $\text{H}_3\text{pmg}$ ; in der ersten Zeile sind die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse aufgeführt; zu den jeweiligen Literaturwerten sind Messtemperatur, Elektrolyt für Ionenstärke  $I$  und Konzentration des Elektrolyts angegeben.

	$\text{p}K_{\text{a}1}$	$\text{p}K_{\text{a}2}$	$\text{p}K_{\text{a}3}$
<b><math>\text{H}_3\text{pmg}</math></b>	2,40	5,34	9,97
Literatur <sup>[146]</sup>			
KCl ( $I = 0,2 \text{ M}$ ; $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )	2,20	5,39	10,02
Literatur <sup>[148]</sup>			
KCl ( $I = 0,2 \text{ M}$ ; $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; )	2,13	5,37	10,03
Literatur <sup>[153]</sup>			
KCl ( $I = 0,2 \text{ M}$ ; $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;)	1,88	5,37	10,03
Literatur <sup>[143]</sup>			
NaCl ( $I = 0,1 \text{ M}$ ; $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;)	2,11	5,42	10,06

Alle drei Schrittkonstanten der aus dieser Arbeit hervorgehenden Messungen unterscheiden sich nur geringfügig von den Vergleichswerten von SANNA, BÓDI und KISS.<sup>[146]</sup> Doch wie im Falle der zuvor untersuchten Phosphonsäuren  $\text{H}_4\text{pmida}$ ,  $\text{H}_5\text{bpmg}$  und  $\text{H}_6\text{ntmp}$  liegt der  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert des Gleichgewichtes zwischen  $\text{FeLH}$  und  $\text{FeL}$  unter den entsprechenden Literaturwerten. Für die Titrationsergebnisse mit  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in der Titrierlösung liegen keine vergleichbaren, publizierten Beständigkeitskonstanten vor. Die aus den in dieser Arbeit gemessenen Titrationsdaten erhaltene Speziesverteilung ist in Abbildung 3-23 wiedergegeben.



**Abbildung 3-23:** Speziesverteilung der Umsetzung von  $H_3pmg$  mit  $NaOH$  in Anwesenheit von  $FeSO_4$  in der Lösung; die Verfeinerung ergab einen  $\sigma$ -Wert von 3,08.

Beim ersten Blick auffallend ist, dass im Sauren weitestgehend keine Koordination der zur Verfügung stehenden Eisen(II)-Kationen durch das noch protonierte  $H_3$ Glyphosat stattfindet. Bei einem pH-Wert zwischen 5 und 6 bildet sich zu einem geringen Teil von höchstens 33%  $FeLH$ . Im Alkalischen nimmt schließlich der Komplex mit deprotoniertem Säureanion  $FeL$  zu 92% den Platz als Hauptspezies ein, bevor bei höheren pH-Bereichen entsprechend der Phosphonomethyliminodiessigsäure und des  $N,N$ -Bis(phosphonomethyl)glycin erneut Hydroxido-Verbindungen, hier als  $FeLH_{-1}$  mit 73% Maximalanteil,  $FeLH_{-2}$  mit 36% sowie  $FeLH_{-3}$  mit 64% an Höchstwert, entstehen, die mit den im Experiment beobachteten Niederschlägen vereinbar sind. Die zugehörigen Bruttobeständigkeitskonstanten sind in Tabelle 3-15 hinterlegt.

**Tabelle 3-15:** Logarithmierte Beständigkeitskonstanten von  $\text{H}_3\text{pmg}$  und  $\text{Fe}^{2+}$ ; die Verfeinerung ergab einen  $\sigma$ -Wert von 3,08; die Ladungen der Spezies sind zur besseren Übersicht weggelassen.

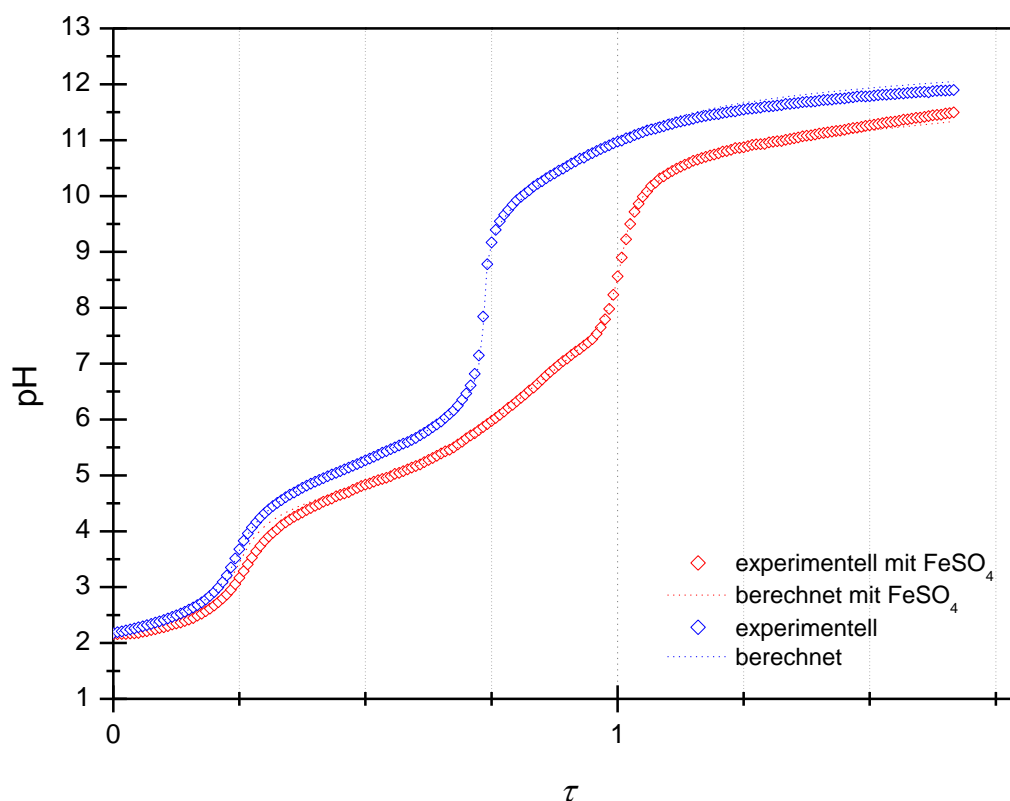
Spezies	$\lg\beta$	Spezies	$n/\text{mmol}$
$\text{H}_{-1}$	-13,73	Fe	1,50
LH	9,97	L	1,50
$\text{LH}_2$	15,31	H	4,50
$\text{LH}_3$	17,17		
FeLH	12,35		
FeL	6,45		
$\text{FeLH}_{-1}$	-3,23		
$\text{FeLH}_{-2}$	-14,47		
$\text{FeLH}_{-3}$	-25,80		

Die  $\lg\beta$ -Werte zeigen, dass FeLH mit 12,35 um fünf Zehnerpotenzen stabiler ist als FeL mit 6,45. Wie für alle Titrationskurven, sind die Werte der Hydroxido-Spezies nur als Annahme aus der Verfeinerung der Titrationskurve heraus zu verstehen, da im stark Basischen die Lösungen Phosphonsäure und Eisen(II)-sulfat meist durch Niederschlagsbildung trüben und hierdurch die eingestellten, definierten Konzentrationen der Edukte nicht mehr gewährleistet sind. Die Substitution der Carboxymethylgruppe des Glyphosats durch eine Methylenphosphonsäurefunktion ergibt die Iminobis(methylenphosphonsäure)  $\text{H}_4\text{ibmp}$ , die dem Glyphosat zwar als Verbindung sehr ähnlich ist, sich aber in der Titration mit Natriumhydroxid durchaus unterscheidet.



### 3.2.4.5. Iminobis(methylenphosphonsäure) (H<sub>4</sub>ibmp)

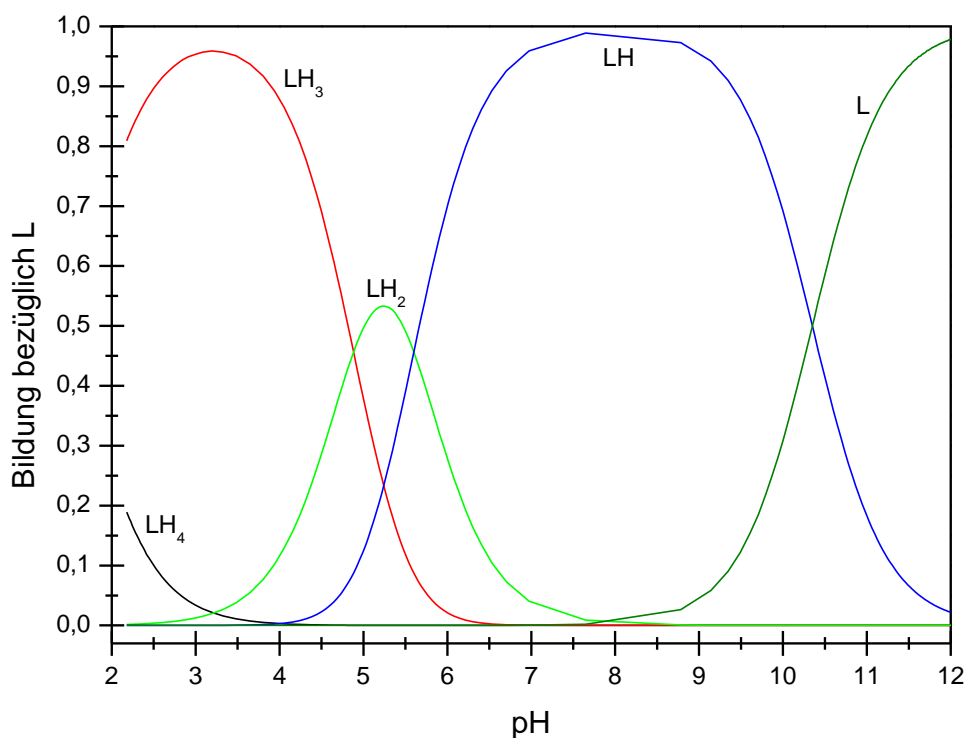
Die Ergebnisse der alkalimetrischen Titration der Iminobis(methylenphosphonsäure) H<sub>4</sub>ibmp mit und ohne Eisen(II)-Kationen sind aus Abbildung 3-24 zu entnehmen.



**Abbildung 3-24:** Titrationsgrad  $\tau$  der Umsetzung reinen Iminobis(methylenphosphonsäure) mit Natriumhydroxid (blau) und der Umsetzung von H<sub>4</sub>ibmp mit NaOH in Anwesenheit von FeSO<sub>4</sub> in der Lösung (rot); der Titrationsgrad  $\tau$  nimmt bei der Zugabe der stöchiometrisch benötigten Basenmenge den Wert 1,0 an.

Wieder ist der erste Äquivalenzpunkt für die eisenfreie und eisenhaltige Probe bei etwa 3 mL Hydroxid-Verbrauch annähernd gleich. Darauf folgt, wie schon zu Beginn bei H<sub>4</sub>pmida, H<sub>5</sub>Glyphosin und H<sub>6</sub>ntmp gesehen, ein „linearer“ Abschnitt, der auch hier auf Gleichgewichte zwischen verschiedenen Spezies von deprotonierten Anionen hinweist, bevor im Falle der reinen Iminobis(methylenphosphonsäure) der pH-Wert nach Zugabe von etwa 9 mL NaOH sprunghaft ansteigt. In Gegenwart von FeSO<sub>4</sub> wird dieser zweite Äquivalenzpunkt nach einem Verbrauch von

12,5 mL Natriumhydroxid sichtbar. Im Gegensatz zu  $H_3pmg$  ist bei  $H_4ibmp$  im stark Basischen kein „Knick“ in den Titrationskurven erkennbar, dafür vielmehr ein kontinuierlicher Übergang in den Sättigungsbereich. Die entsprechende Speziesverteilung für  $H_4ibmp$  während der Titration mit NaOH ist in Abbildung 3-25 gezeigt.



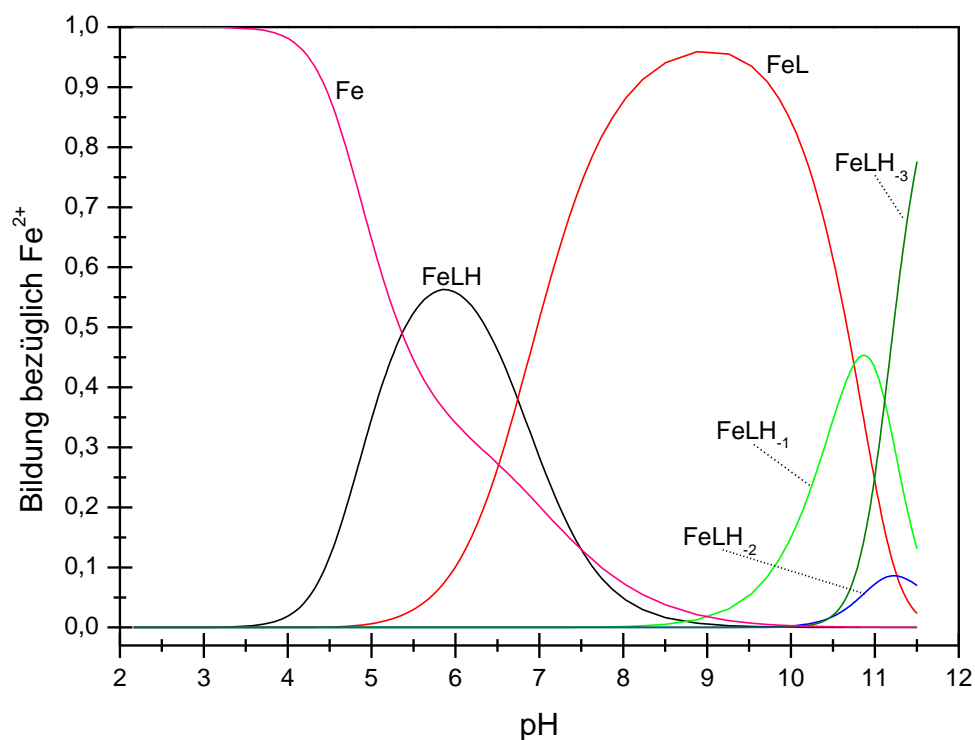
**Abbildung 3-25:** Speziesverteilung der Umsetzung von  $H_4ibmp$  mit NaOH.

Auch hier ist im stark sauren pH-Bereich die vierprotonige, undissoziierte Säure erkennbar, die mit steigender Hydroxid-Konzentration von 20% Anteil in der Lösung verschwindet. Die Hauptkomponente bei niedrigen pH-Werten bildet bei pH 3 das einfach deprotonierte Anion  $LH_3$  mit 96%. Bei pH 5 ist  $LH_2$  dagegen mit maximal 53% wenig ausgeprägt. Ab dem neutralen bis schwach alkalischen Bereich überwiegt  $LH$  mit annähernden 99%, bis im stark Basischen das Säureanion  $L$  als Hauptspezies entsteht. Die für dieses Speziesverteilungsdiagramm ermittelten  $pK_a$ -Werte befinden sich in Tabelle 3-16.

**Tabelle 3-16:** Dissoziationskonstanten von H<sub>4</sub>ibmp; in der ersten Zeile sind die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse aufgeführt; zu den jeweiligen Literaturwerten sind Messtemperatur, Elektrolyt für Ionenstärke *I* und Konzentration des Elektrolyts angegeben.

	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	$pK_{a4}$
<b>H<sub>4</sub>ibmp</b>	1,55	4,88	5,60	10,35
Literatur <sup>[154]</sup> NaNO <sub>3</sub> ( <i>I</i> = 0,1 M; 25 °C)		5,08	6,36	10,78
Literatur <sup>[155]</sup> KCl ( <i>I</i> = 0,2 M; 25 °C)		4,86	5,82	10,60
Literatur <sup>[146]</sup> KCl ( <i>I</i> = 0,2 M; 25 °C)	1,50	4,86	6,30	10,77

Wie bereits für die Reihe H<sub>4</sub>pmida, H<sub>5</sub>bpmg und H<sub>6</sub>ntmp festgestellt werden konnte, ist auch bei H<sub>4</sub>ibmp der  $pK_{a1}$ -Wert mit 1,55 verglichen mit H<sub>3</sub>pmg (2,40) kleiner und der letzte  $pK_a$ -Wert mit 10,35 höher. Dies ergibt wiederum, dass H<sub>4</sub>ibmp als reine Säure stärker ist als H<sub>3</sub>pmg mit nur einer Methylenphosphonsäure- und einer Carboxymethylgruppe. Darüber hinaus zeigt das Amin-Stickstoffatom bei H<sub>4</sub>ibmp eine stärkere Basizität. Dies wirkt sich auch auf die Titration mit zusätzlichen Eisen(II)-Kationen in der Reaktionslösung aus, deren Resultat als Komplexspeziesverteilung in Abbildung 3-26 zu sehen ist.



**Abbildung 3-26:** Speziesverteilung der Umsetzung von  $H_4ibmp$  mit  $NaOH$  in Anwesenheit von  $FeSO_4$  in der Lösung; die Verfeinerung ergab einen  $\sigma$ -Wert von 3,16.

Das Diagramm ist zu dem des Glyphosat nahezu identisch. Beide zeigen im Laufe der Titration mit  $NaOH$  gleiches Verhalten. Die Spezies stimmen überein, lediglich in ihren Maximalwerten der Bildung bezüglich  $Fe^{2+}$  unterscheiden sie sich voneinander. So ist  $FeLH$  im Falle von  $H_4ibmp$  mit 57% ausgeprägter als bei  $H_3pmg$ . Aber auch die Hydroxido-Komplexe weichen in ihren Anteilen ab, denn  $FeLH_{-1}$  kommt für Iminobis(methylenphosphonsäure) nur noch auf 44% und  $FeLH_{-2}$  auf 8%. Die hierzu bestimmten Komplexbildungskonstanten sind in Tabelle 3-17 wiedergegeben.

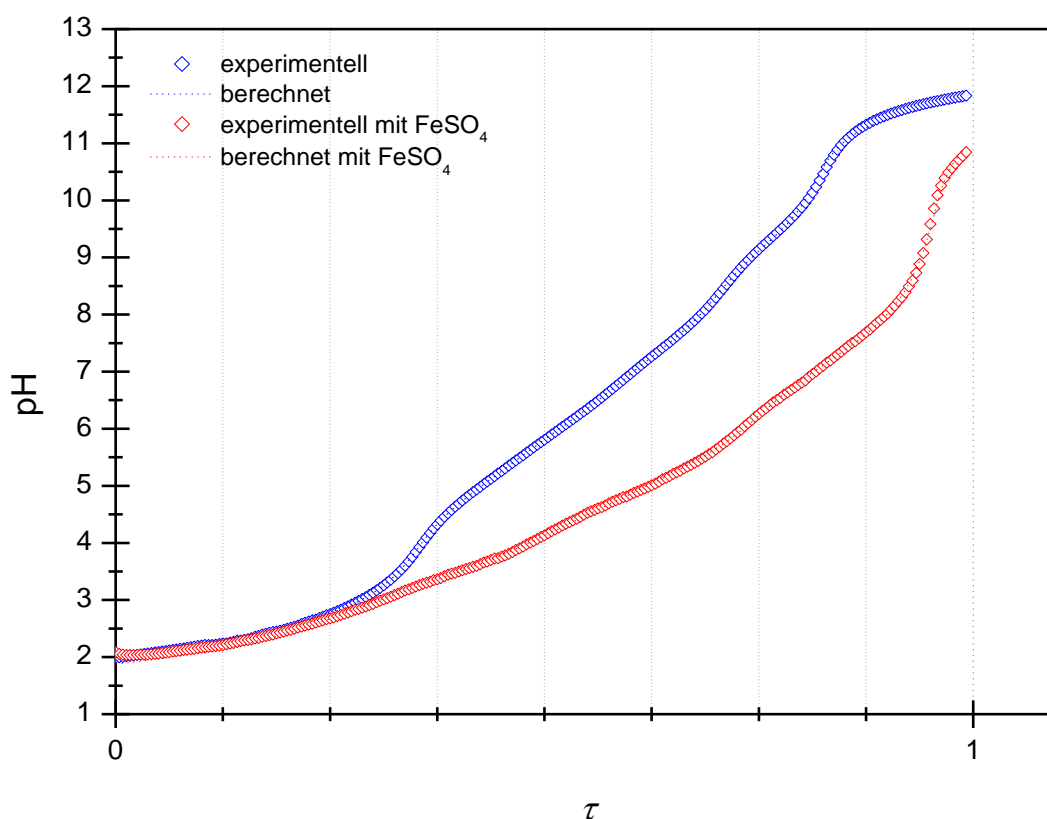
**Tabelle 3-17:** Logarithmierte Beständigkeitskonstanten von  $H_4$  ibmp und  $Fe^{2+}$ ; die Verfeinerung ergab einen  $\sigma$ -Wert von 3,16; die Ladungen der Spezies sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Spezies	$lg\beta$	Spezies	$n/mmoll$
$H_{-1}$	-13,73	Fe	1,48
LH	10,35	L	1,53
$LH_2$	15,95	H	6,12
$LH_3$	20,83		
$LH_4$	22,38		
FeLH	13,20		
FeL	6,48		
$FeLH_{-1}$	-4,35		
$FeLH_{-2}$	-18,99		
$FeLH_{-3}$	-26,74		

Die mit etwa 57% weniger ausgeprägte Spezies FeLH ist mit 13,20, wie bereits bei  $H_3$ Glyphosat beobachtet, deutlich stabiler als FeL mit 96% Anteil und einem  $lg\beta$ -Wert von 6,48. Dennoch ist letzteres wieder als Hauptkomponente zwischen den pH-Werten 8 und 10 klar erkennbar und damit im Vergleich mit *N*-Phosphonomethylglycin etwas ins Alkalische verschoben. Die Verlagerung der Dissoziationskonstanten zur vollständigen Deprotonierung des Liganden und der Beständigkeitskonstanten zur Koordination des vollständig deprotonierten Liganden an  $Fe^{2+}$  wird am Beispiel der „komplexeren“ Di- und Triaminmethylenphosphonsäuren wie der Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und der Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure) stärker sichtbar, die im Folgenden miteinander verglichen werden.

### 3.2.4.6. Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) ( $\text{H}_8\text{edtmp}$ )

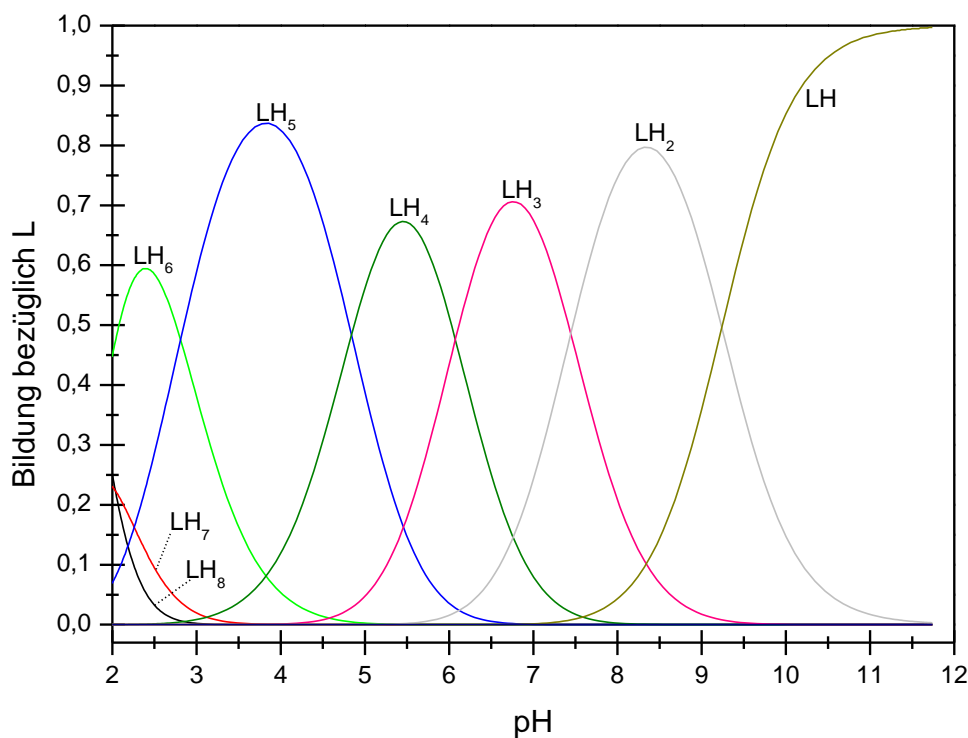
Die Titrationskurve der Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) sowohl als reine Säure  $\text{H}_4\text{edtmp}$  als auch in Anwesenheit von  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen ist in Abbildung 3-27 zu sehen.



**Abbildung 3-27:** Titrationsgrad  $\tau$  der Umsetzung reinen Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) mit NaOH (blau) und der Umsetzung von  $\text{H}_8\text{edtmp}$  mit NaOH in Anwesenheit von  $\text{FeSO}_4$  in der Lösung (rot); der Titrationsgrad  $\tau$  nimmt bei der Zugabe der stöchiometrisch benötigten Basenmenge den Wert 1,0 an.

Die Graphen der Titrations der reinen Säure und mit zusätzlich gelöstem  $\text{FeSO}_4$  verlaufen im sauren Bereich annähernd identisch und trennen sich bei einem Hydroxid-Verbrauch von 7,5 mL auf. In beiden Fällen sind keine eindeutigen Äquivalenzpunkte mehr erkennbar, lediglich schwach ausgeprägte Wendepunkte könnten als solche interpretiert werden. Für die eisenhaltige Lösung kann ein solcher nach einer Zugabe von 23 mL NaOH wahrgenommen werden, bevor die Titrationskurve in die Sättigung übergeht. Für das reine edtmp kann ein schneller pH-Anstieg bereits bei 8 mL und eine letzte Änderung bei 20 mL festgestellt werden. Diese konstante

Änderung des pH-Wertes mit und ohne Eisen(II)-Kationen spricht für die Tatsache, dass in der Lösung mehrere verschieden protonierte Spezies von edtmp und unterschiedliche Koordinationsverbindungen mit  $\text{Fe}^{2+}$  vorliegen müssen, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Dies wird zunächst an der Speziesverteilung aus der Titration der reinen Säure  $\text{H}_8\text{edtmp}$  ersichtlich, die in Abbildung 3-28 gezeigt ist.



**Abbildung 3-28:** Speziesverteilung der Umsetzung von  $\text{H}_8\text{edtmp}$  mit  $\text{NaOH}$ .

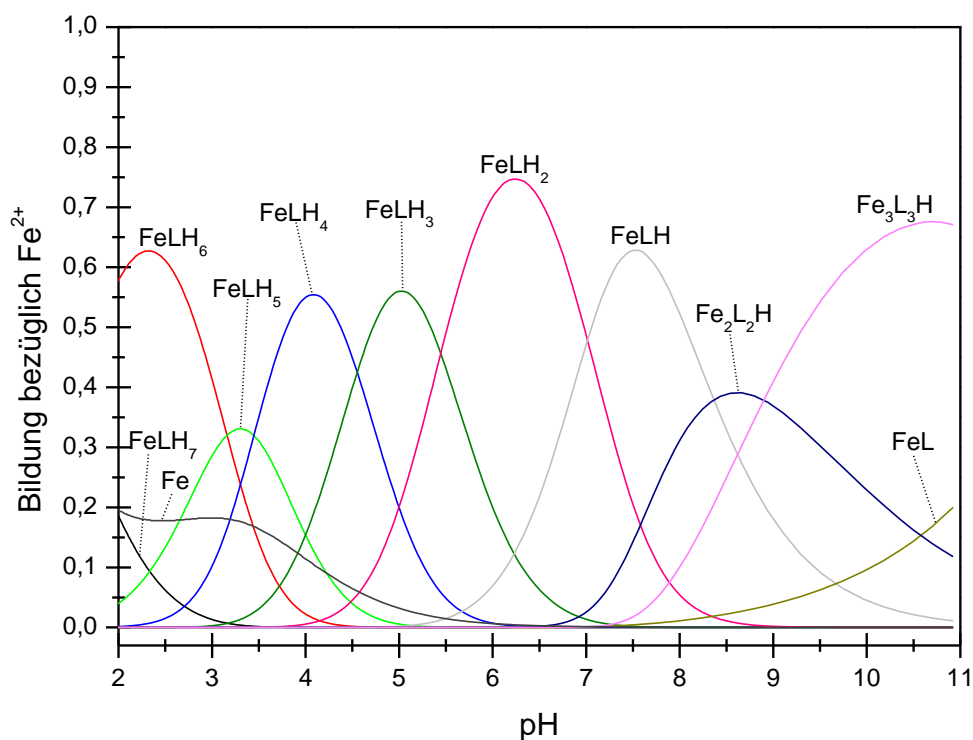
Hier ist die undissoziierte Säure bei pH 2 mit 25% zu erkennen, die zeitgleich mit dem einfach deprotonierten Anion  $\text{LH}_7$  verschwindet. Dafür erscheinen im sauren Bereich bei steigenden pH-Werten hauptsächlich  $\text{LH}_6$  mit 59%  $\text{LH}_5$  mit 84%,  $\text{LH}_4$  mit 67% und  $\text{LH}_3$  mit 72% an maximalem Anteil. Im schwach Basischen ist zunächst  $\text{LH}_2$  mit einem Höchstwert von 79% erkennbar, bevor diese Spezies vom einfach protonierten Anion abgelöst wird, das ab einem pH-Wert von 11 zu fast 100% in der Lösung vorliegt. Die vollständig deprotonierte Spezies  $\text{L}$  ist bei edtmp nicht erkennbar. Hierfür spricht zum einen die hohe Basizität der Ethylendiamin-Stickstoffatome, zum anderen der elektronenschiebende Effekt der deprotonierten Phosphonsäuregruppen. Die Werte aller Dissoziationskonstanten sind aus Tabelle 3-18 zu entnehmen.

**Tabelle 3-18:** Dissoziationskonstanten von  $H_8\text{edtmp}$ ; in der ersten Zeile sind die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse aufgeführt; zu den jeweiligen Literaturwerten sind Messtemperatur, Elektrolyt für Ionenstärke  $I$  und Konzentration des Elektrolyts angegeben.

	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	$pK_{a4}$	$pK_{a5}$	$pK_{a6}$	$pK_{a7}$	$pK_{a8}$
<b><math>H_8\text{edtmp}</math></b>	1,71	2,81	4,84	5,54	6,07	7,45	9,24	17,50
Literatur <sup>[156]</sup>								
KCl ( $I = 0,2 \text{ M}$ ; $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )		1,16	2,80	5,00	6,24	7,72	9,64	
Literatur <sup>[157]</sup>								
NaCl ( $I = 0,15 \text{ M}$ ; $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )		1,12	2,87	5,04	6,27	7,69	9,64	

Die in der vorliegenden Arbeit titrierten Werte liegen bis  $pK_{a4}$  über den Literaturwerten, während sie sich im Basischen mit einem  $pK_{a4}$ -Wert von 6,07 bis  $pK_{a7}$  von 9,24 niedriger sind. Geringe Löslichkeit der reinen Säuren kann allgemein von  $H_6\text{ntmp}$  über  $H_5\text{bpmg}$ ,  $H_4\text{pmida}$  und  $H_8\text{edtmp}$  hinweg als die Hauptursache dafür angesehen werden, dass im Säuren bei niedrigen  $pK_a$ -Werten publizierte Ergebnisse selbst unter identischen Reaktionsbedingungen stark schwanken und auch die in dieser Arbeit bestimmten Messwerte sich teilweise erheblich von in Fachliteratur veröffentlichten abweichen. In Publikationen unbekannt sind allerdings Beständigkeitskonstanten von möglichen Komplexspezies in wässriger Lösung aus Eisen(II)-Salzen und  $H_8\text{edtmp}$  bei verschiedenen pH-Werten. Die in dieser Arbeit ermittelte Speziesverteilung hierzu gibt Abbildung 3-29 wieder.





**Abbildung 3-29:** Speziesverteilung der Umsetzung von  $\text{H}_8\text{edtmp}$  mit  $\text{NaOH}$  in Anwesenheit von  $\text{FeSO}_4$  in der Lösung; die Verfeinerung ergab einen  $\sigma$ -Wert von 2,61.

Das Vorliegen des freien Eisen(II)-Kations ist mit anfangs 19% im Vergleich mit  $\text{H}_6\text{ntmp}$  beträchtlich geringer. Vielmehr spielen im pH-Bereich von 2 bis 6 Komplexe mit der teilweise dissoziierten Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure), speziell  $\text{FeLH}_6$  mit 63%,  $\text{FeLH}_4$  mit 55% und  $\text{FeLH}_3$  mit 56%, eine übergeordnete Rolle. Im neutralen bis schwach alkalischen Milieu koordinieren das zweifach und das einfach protonierte edtmp das Zentralmetall zu  $\text{FeLH}_2$  mit einem Höchstanteil von 74% in der Lösung und  $\text{FeLH}$  mit 63%. Ab einem pH-Wert von 9 dominiert ein Mehrkernkomplex  $\text{Fe}_3\text{L}_3\text{H}$ , der aber mit einem Maximalwert von 67% ebenfalls keine Hauptspezies darstellt. Allgemein fällt bei der Betrachtung der Speziesverteilung auf, dass statt einer klar herausragenden Hauptverbindung in der Lösung viele einzelne Komponenten vorliegen, die miteinander im Gleichgewicht stehen und bestätigen damit auch die anfängliche Vermutung aus dem linearen Verlauf der Titrationskurven. Die hieraus resultierenden Werte der Bruttobeständigkeitskonstanten sind in Tabelle 3-19 zusammengefasst.

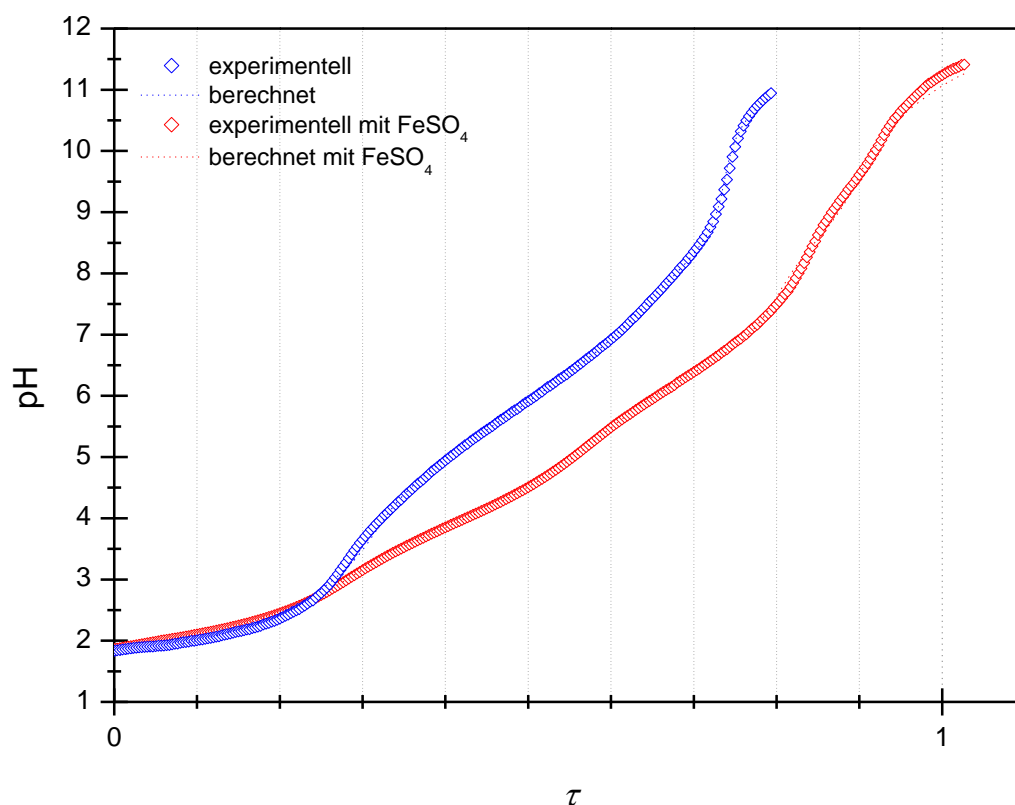
**Tabelle 3-19:** Logarithmierte Bruttobeständigkeitskonstanten von  $H_8\text{edtmp}$  und  $\text{Fe}^{2+}$ ; die Verfeinerung ergab einen  $\sigma$ -Wert von 2,61; die Ladungen der Spezies sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Spezies	$\lg\beta$	Spezies	$n/\text{mmol}$
$H_{-1}$	-13,73	Fe	1,50
LH	17,50	L	1,50
LH <sub>2</sub>	26,74	H	12,00
LH <sub>3</sub>	34,19		
LH <sub>4</sub>	40,26		
LH <sub>5</sub>	45,10		
LH <sub>6</sub>	47,91		
LH <sub>7</sub>	49,62		
LH <sub>8</sub>	51,66		
FeLH <sub>7</sub>	53,03		
FeLH <sub>6</sub>	51,52		
FeLH <sub>5</sub>	48,36		
FeLH <sub>4</sub>	44,91		
FeLH <sub>3</sub>	40,36		
FeLH <sub>2</sub>	34,92		
FeLH	27,90		
FeL	18,23		
Fe <sub>2</sub> L <sub>2</sub> H	49,69		
Fe <sub>3</sub> L <sub>3</sub> H	71,33		

Bei weiterer Protolyse des Liganden ergeben sich neue Spezies, deren  $\lg\beta$ -Werte bis zur vollständigen Deprotonierung stufenweise abnehmen, bis schließlich im stark Basischen, wenn auch nur mit einem Maximalanteil von 20%, FeL entsteht. Von allen bisher betrachteten Phosphonsäuren sind im Falle der Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) erstmals höherkernige Komplex-spezies,  $\text{Fe}_2\text{L}_2\text{H}$  und  $\text{Fe}_3\text{L}_3\text{H}$ , erkennbar, die bei höheren pH-Werten dominieren. In der Ausbildung vieler, sich in den Protonierungsgraden des Liganden unterscheidende Koordinationsverbindungen zeigt  $\text{H}_{10}\text{dtmp}$ , eine zehnprotonige Phosphonsäure mit drei Amin-Stickstoffatomen, bei der Untersuchung der Speziesverteilung ähnliche Eigenschaften wie  $\text{H}_8\text{edtmp}$ . Hierzu liegen auch keine publizierten Daten vor, mit denen die in dieser Arbeit ermittelten verglichen werden könnten.

### 3.2.4.7. Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure) ( $H_{10}dtpmp$ )

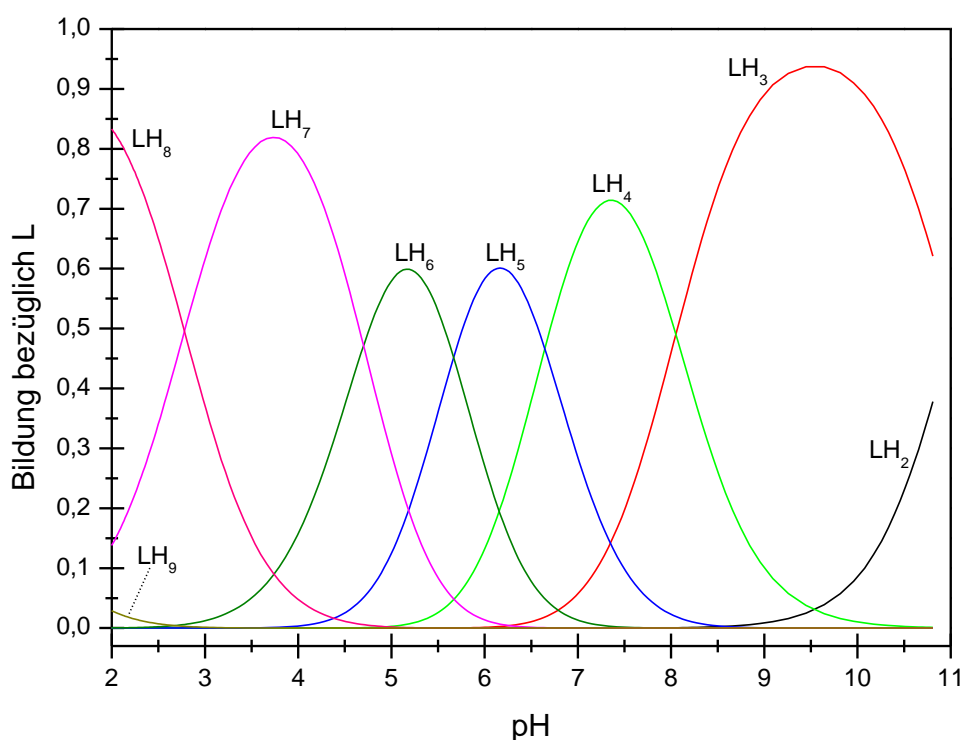
Der Titrationsverlauf der Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure)  $H_{10}dtpmp$  mit und ohne  $FeSO_4$  ist aus Abbildung 3-30 zu entnehmen.



**Abbildung 3-30:** Titrationsgrad  $\tau$  der Umsetzung reinen Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure) mit Natriumhydroxid (blau) und der Umsetzung von  $H_{10}dtpmp$  mit NaOH in Anwesenheit von  $FeSO_4$  in der Lösung (rot); der Titrationsgrad  $\tau$  nimmt bei der Zugabe der stöchiometrisch benötigten Basenmenge den Wert 1,0 an.

Erneut fallen der flache Kurvenverlauf im Säuren und die damit verbundene geringe Änderung des pH-Wertes auf. Die Aufspaltung erfolgt wieder nach Zugabe von 7,5 mL Natriumhydroxid und der danach stattfindende pH-Anstieg ist besonders bei der eisenhaltigen Probelösung weitestgehend konstant, wenn man von den Schwankungen, die auf möglichen Äquivalenzpunkten beruhen können, absieht. Auffälliger sind dagegen die Wendepunkte in der Titrationskurve der freien Säure bei einem Basenverbrauch von 8 mL und 23 mL. Der erste stimmt mit dem der

Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) überein. Der zweite, vor dem Sättigungsbereich, liegt erwartungsgemäß wegen der größeren  $H^+$ -Konzentration bei einem höheren Wert. Dennoch lässt sich zusammenfassend feststellen, dass über je mehr Protonen die Säuren verfügen, folglich mehr Phosphonsäuregruppen am Amin-, Ethylendiamin- sowie Diethylentriamin-Grundgerüst binden, umso weniger lassen sich Äquivalenzpunkte in den Titrationskurven beobachten. Die hier zugrunde liegenden Gleichgewichte vieler verschiedener Protonierungsgrade von  $H_{10}dtpmp$  werden aus Abbildung 3-31 ersichtlich.



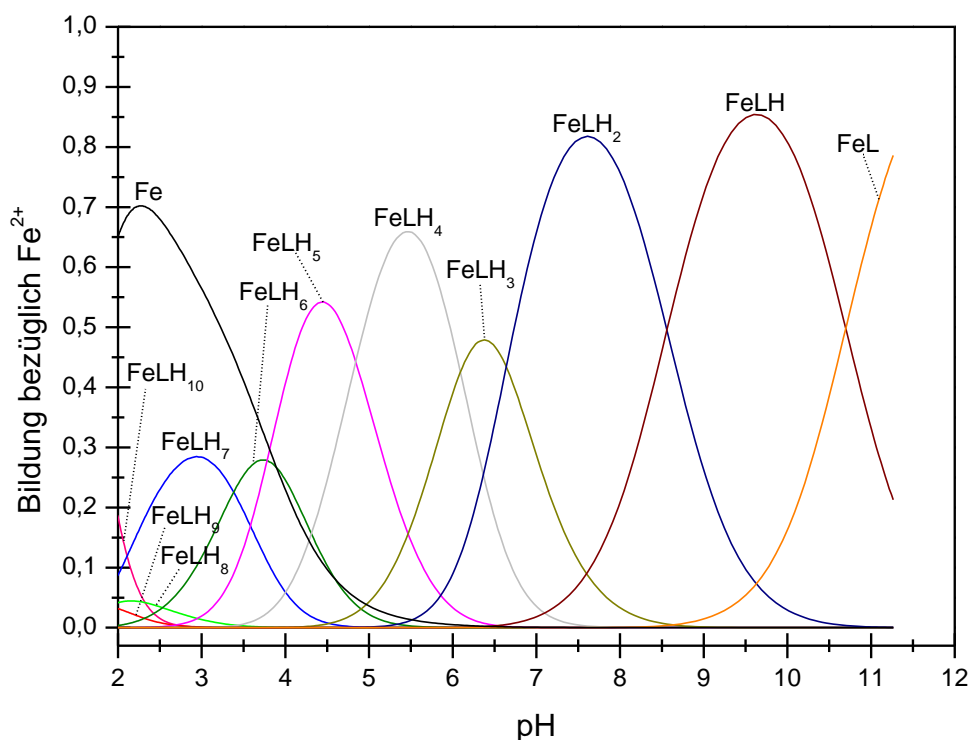
**Abbildung 3-31:** Speziesverteilung der Umsetzung von  $H_{10}dtpmp$  mit NaOH.

Die reine Säure  $LH_{10}$  ist nicht zu sehen, lediglich  $LH_9$  scheint bei sehr niedrigen pH-Werten zu existieren. Im Laufe der Titration wechseln sich die unterschiedlich protonierten Spezies  $LH_8$ ,  $LH_7$ ,  $LH_6$  und  $LH_5$  ab, während im alkalischen Bereich  $LH_4$ ,  $LH_3$  und  $LH_2$  dominieren. Keine der Komponenten erreicht in der Lösung einen Anteil von nahezu 100%. Auch das einfach protonierte und vollständig deprotonierte Säureanion liegen in der Lösung nicht vor. Ein Blick auf die  $pK_a$ -Werte liefert hierfür eine mögliche Erklärung.

**Tabelle 3-20:** Dissoziationskonstanten von  $H_{10}dtpmp$ ; die Verfeinerung ergab einen  $\sigma$ -Wert von 5,11; die Ladungen der Spezies sind zur besseren Übersicht weggelassen.

<b>pK<sub>a</sub></b>	<b>pK<sub>a1</sub></b>	<b>pK<sub>a2</sub></b>	<b>pK<sub>a3</sub></b>	<b>pK<sub>a4</sub></b>	<b>pK<sub>a5</sub></b>	<b>pK<sub>a6</sub></b>	<b>pK<sub>a7</sub></b>	<b>pK<sub>a8</sub></b>	<b>pK<sub>a9</sub></b>
<b>H<sub>10</sub>dtpmp</b>	0,45	0,58	2,78	4,71	5,66	6,63	8,05	11,17	27,99

Der  $pK_{a1}$ - und  $pK_{a2}$ -Wert mit 0,45 und 0,58 sprechen für eine starke Säure, weshalb diese in wässriger Lösung bereits stark dissoziiert vorliegt. Mit steigender Hydroxid-Ionenkonzentration nehmen auch die Dissoziationskonstanten zu, bis sie mit dem  $pK_{a9}$ -Wert von 27,99 nahezu die Stärke von Basen, wie etwa Alkoholaten, annehmen. Bei den beiden Säuren edtmp und dtpmp im Vergleich zeichnet sich die Tendenz ab, dass zunächst aufgrund der Zunahme der Methylenphosphonsäuregruppen die Stärke der reinen Säure zunimmt, während die Basizität an den Stickstoffatomen des Amin-Gerüsts erhöht wird. Dies zeigt sich im Falle von dtpmp wesentlich stärker. Während Dissoziationskonstanten für Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) in die Literatur eingeordnet und mit veröffentlichten Daten verglichen werden können, fehlen ebensolche für die Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure). Auch über Beständigkeitskonstanten möglicher Eisen(II)-Komplexe in wässriger Lösung mit  $H_{10}dtpmp$  gibt es in Publikationen keine Auskunft. Wie im Falle von edtmp lassen sich bei dtpmp ebenfalls keine einzelnen Äquivalenzpunkte zuordnen, sodass hier die Vermutung naheliegt, dass sich während der Titration mehrere Koordinationsverbindungen von dtpmp und Eisen(II) in verschiedenen Gleichgewichten abwechseln, die sich lediglich im Protonierungsgrad der als Ligand eingesetzten Phosphonsäure unterscheiden. Die Verteilung der aus den Titrationsdaten mit  $FeSO_4$  ermittelten Spezies ist in Abbildung 3-32 gezeigt.



**Abbildung 3-32:** Speziesverteilung der Umsetzung von  $\text{H}_{10}\text{dtpmp}$  mit  $\text{NaOH}$  in Anwesenheit von  $\text{FeSO}_4$  in der Lösung; die Verfeinerung ergab einen  $\sigma$ -Wert von 4,61.

Bereits bei niedrigen pH-Werten ist zum einen die Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure) teilweise dissoziiert und zum anderen bindet auch schon das vollständig protonierte dtpmp das  $\text{Fe}^{2+}$ -Kation. Neben  $\text{FeLH}_{10}$ ,  $\text{FeLH}_9$  und  $\text{FeLH}_8$  mit einem geringen Anteil bezüglich des eingesetzten Eisen(II) überwiegen im leicht Sauren hauptsächlich  $\text{FeLH}_5$  mit 54%,  $\text{FeLH}_4$  mit 66% und  $\text{FeLH}_3$  mit maximal 47%. Wird der Hydroxid-Konzentration weiter erhöht, so werden zwei markante Spezies sichtbar,  $\text{FeLH}_2$  bei pH 8 mit 82% und  $\text{FeLH}$  bei einem pH-Wert von 10 mit 85%. Im stark Basischen steigt langsam die Konzentration der Koordinationsverbindung aus vollständig deprotoniertem dtpmp und Metallkation auf über 80%. Ähnlich zu edtmp ist auch im Falle von dtpmp keine Hydroxido-Komplexbildung feststellbar, aber auch keine deutlich ausgeprägte Hauptspezies, die sich über wenige pH-Stufen im Neutralen bis schwach Alkalischen mit über 90% Anteil in der Lösung erstreckt. Die für die Spezies berechneten  $\lg\beta$ -Werte sind in Tabelle 3-21 dargestellt.

**Tabellen 3-21:** Logarithmierte Bruttobeständigkeitskonstanten von  $H_{10}dtpmp$  und  $Fe^{2+}$ ; die Verfeinerung ergab einen  $\sigma$ -Wert von 4,61; die Ladungen der Spezies sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Spezies	$lg\beta$	Spezies	$n/mmoll$
$H_{-1}$	-13,73	Fe	1,50
$LH_2$	27,99	L	1,50
$LH_3$	39,16	H	15,00
$LH_4$	47,21		
$LH_5$	53,84		
$LH_6$	59,50		
$LH_7$	64,22		
$LH_8$	67,00		
$LH_9$	67,58		
$FeLH_{10}$	72,80		
$FeLH_9$	70,04		
$FeLH_8$	68,16		
$FeLH_7$	66,48		
$FeLH_6$	63,10		
$FeLH_5$	59,31		
$FeLH_4$	54,47		
$FeLH_3$	48,38		
$FeLH_2$	41,74		
$FeLH$	33,18		
$FeL$	22,48		

Kongruent zu edtmp nimmt auch hier der logarithmierte Wert der Bruttobeständigkeitskonstanten vom Komplex mit der undissoziierten Säure als Ligand zur Verbindung mit dem komplett deprotonierten Säureanion  $FeL$  stufenweise ab. Aus den einzelnen  $lg\beta$ -Werten lässt sich folgern, dass  $FeLH_{10}$  stabiler ist als  $FeLH_9$  und stabiler als die Spezies  $FeL$ . Das heißt konkret, dass, wie schon bei  $H_4pmda$ ,  $H_5bpmg$ ,  $H_6ntmp$  und  $H_8edtmp$  zuvor bemerkt, die Bildung der Komplexe aus Phosphonsäure und Metall-Kation im Basischen erschwerter ist als im Sauren. Anders sieht es dagegen bei den entsprechenden  $pK_a$ -Werten aus, die mit steigendem pH-Wert zunehmen. Als Schlussfolgerung für alle aufgeführten Titrationskurven kann allgemein festgehalten werden, dass je mehr Protonen die untersuchte Säure trägt, umso weniger treten markante Äquivalenzpunkte in Erscheinung. Die Vermutung, dass der hieraus resultierende nahezu lineare Anstieg des pH-Wertes der Säurelösung mit und ohne Eisen(II)-Kationen bei kontinuierlicher Basenzugabe auf Gleichgewichten zwischen Säurespezies mit verschiedenem Protolysegrad beruht, wurde durch die Berechnung von pH-abhängigen Speziesverteilungen, besonders bei  $H_8edtmp$  und  $H_{10dtpmp}$  verdeutlicht.

Diese Beobachtungen sind auch für die Untersuchung von Nitrosyleisen-Komplexen mit den titrierten Phosphonsäuren von Bedeutung, zumal hierüber Aussagen getroffen werden können, bei welchem pH-Wert Einkristalle stabiler  $\{\text{FeNO}\}^7$ -Verbindungen aus wässriger Lösung erwartet werden können.

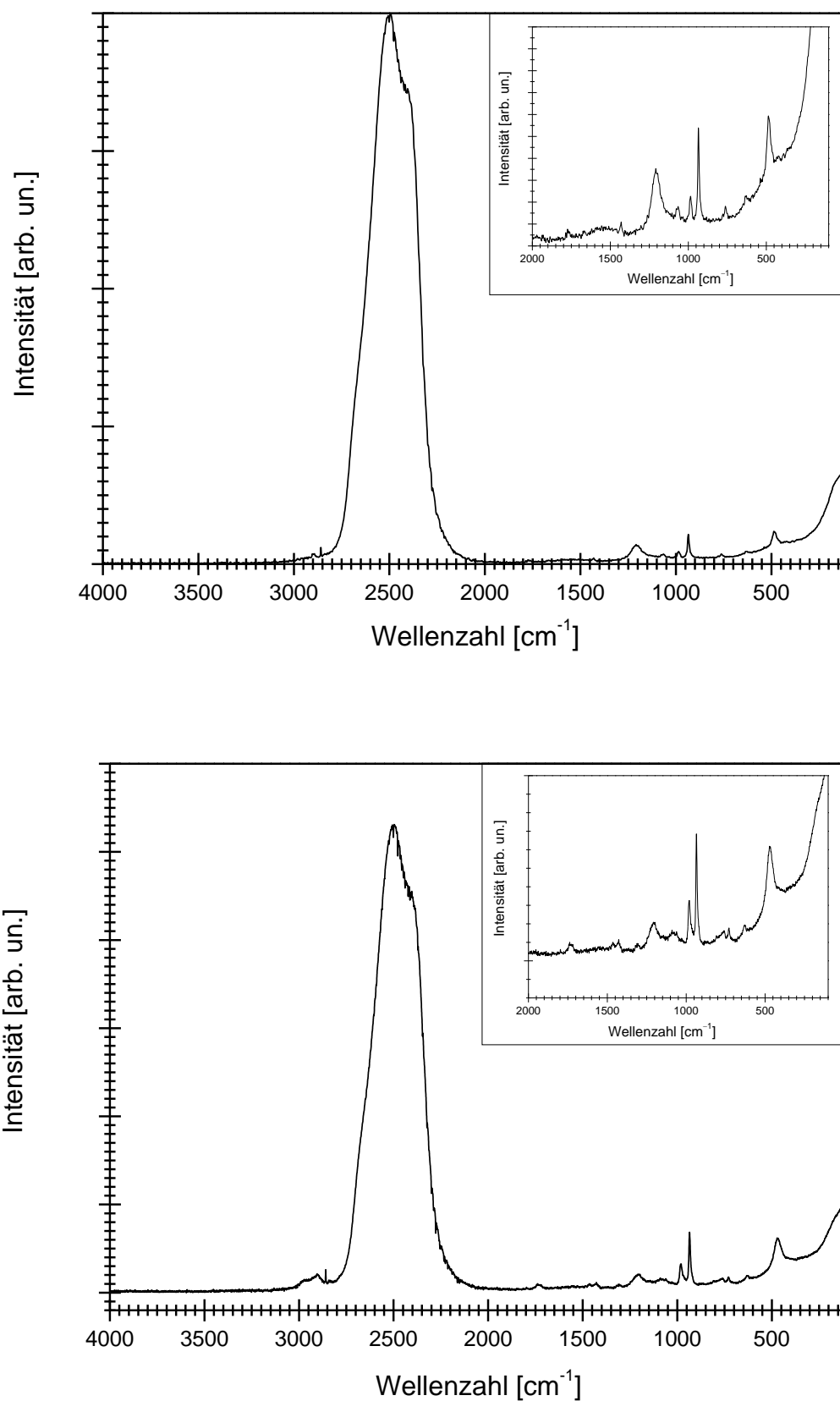
### 3.2.5. Aminmethylenphosphonsäuren als Liganden in $\{\text{FeNO}\}^7$ -Komplexen

Aufgrund der fehlenden Kristallisation der Reaktionslösungen aus Eisen(II)-salz, Aminmethylenphosphonsäure, NaOH und NO eignen sich schwingungsspektroskopische Analysemethoden, um einen Nachweis über die Existenz von  $\{\text{FeNO}\}^7$ -Komplexverbindungen mit Aminmethylenphosphonsäuren als Co-Liganden zu erhalten. In der vorliegenden Arbeit wurden hierfür die Raman- und FT-IR-Spektroskopie gewählt. Darüber hinaus wurde auch durch Absorptionsbanden in der UV/Vis-Spektroskopie das Vorliegen der Nitrosyleisen-Komplexe als Zielverbindungen bestätigt. Alle drei Analysemethoden für eine der mit Eisen(II) und NO umgesetzten Phosphonsäuren wurden stets aus derselben Reaktionslösung hergestellt, um später eine gewisse Vergleichbarkeit herstellen zu können. Damit bei der Infrarot-Spektroskopie keine für NO charakteristischen Banden von Lösemittelbanden überdeckt werden, wurde für alle Proben  $\text{D}_2\text{O}$  als Standardlösemittel eingesetzt.

#### 3.2.5.1 Raman-Spektroskopie

Raman-spektroskopische Untersuchungen wurden in einer Kooperation mit der Gruppe von Prof. Andreas Kornath durchgeführt. Der Vorteil hierbei war, dass die Messung, ohne die Probenlösung in Küvetten unter Inertgasbedingungen umfüllen zu müssen, direkt im Reaktionsgefäß erfolgen konnte. Dabei wurde die Absorption der Glaswand berücksichtigt. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen und zeigen bei einer Wellenzahl von  $2500\text{ cm}^{-1}$  eine sehr intensive Bande, die auf das Lösemittel  $\text{D}_2\text{O}$  zurückzuführen ist. Die etwas verbreitert erscheinende Bande bei etwa  $2900\text{ cm}^{-1}$  kann asymmetrischen Methylen-Streckschwingungen zugeordnet werden. Darüber hinaus sind einzelne schwächer ausgeprägte Banden bei  $940\text{ cm}^{-1}$  und  $980\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Diese stammen von einer C–N-Valenzschwingung. Bei tieferen Wellenzahlen im Bereich von  $470\text{ cm}^{-1}$  bis  $490\text{ cm}^{-1}$  tritt eine weitere Bande auf, die als charakteristisch für Nitrosyleisen-Komplexe angesehen wird, da hier die Fe–N-Streckschwingung vermutet wird.<sup>[158]</sup> Als Beispiel für die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 3-33 die Spektren von ntmp und edtmp als Co-Liganden dargestellt.

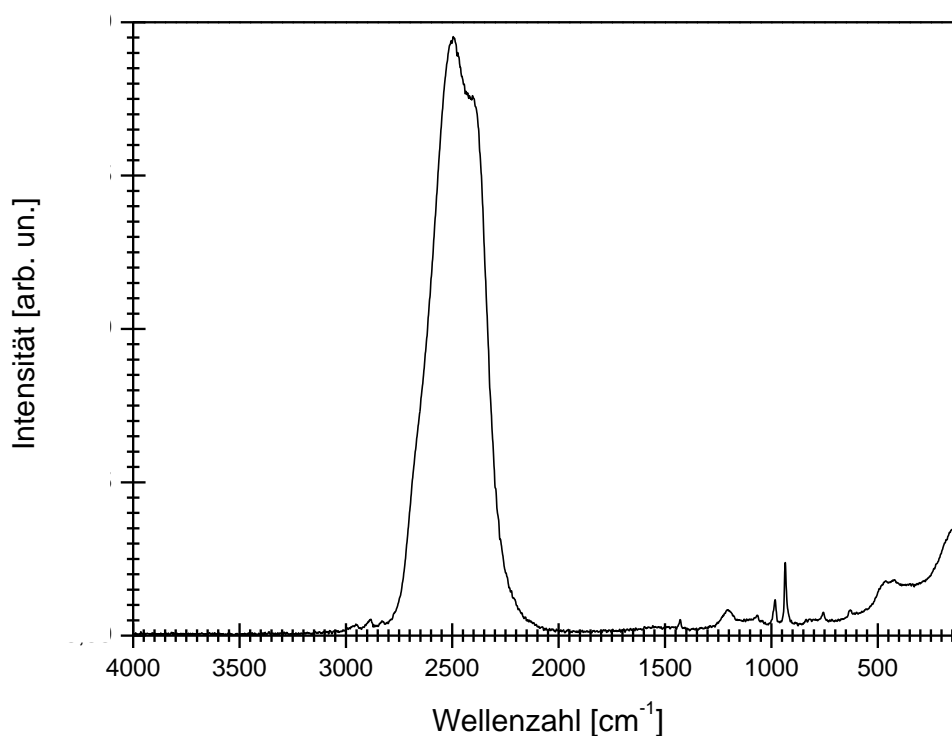




**Abbildung 3-33:** Raman-Spektrum einer Lösung aus  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{H}_6\text{ntmp}$ ,  $\text{NaOH}$  und  $\text{NO}$  (Bild oben) sowie einer Lösung aus  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_8\text{edtmp}$ ,  $\text{NaOH}$  und  $\text{NO}$  (Bild unten).

Im Fall von ntmp ist die Bande der Fe–N-Streckschwingung bei  $487\text{ cm}^{-1}$  nur schwach zu sehen, während bei edtmp die entsprechende Bande bei  $472\text{ cm}^{-1}$  deutlicher zu erkennen ist. Zusätzlich ist bei letzterem Liganden eine sehr schwache Bande bei etwa  $1730\text{ cm}^{-1}$  sichtbar, die den IR-aktiven N–O-Streckschwingungen entsprechen.

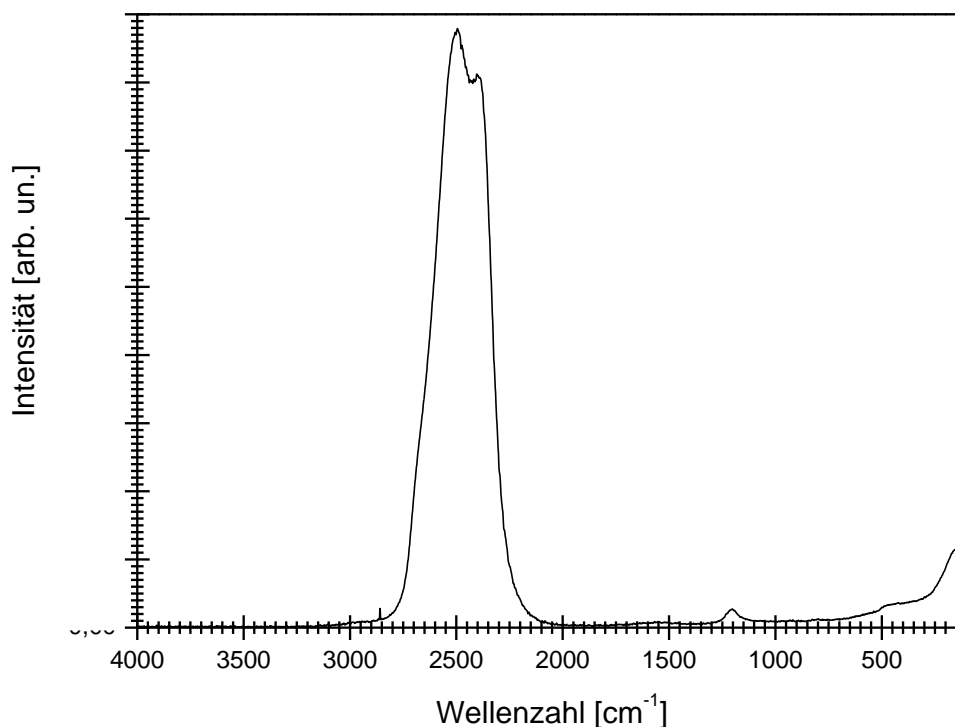
Um auszuschließen, dass es sich bei den Raman-Streuungen im besagten Energiebereich von  $487\text{ cm}^{-1}$  für ntmp um eine Fe–N-Schwingung durch den Stickstoff des Amingerüsts der Nitrilotris(methylenphosphonsäure) handelt und um zu verdeutlichen, dass diese Schwingungsbanden ausschließlich für Nitrosyleisen-Komplexe charakteristisch sind, wurde eine Reaktionslösung aus  $\text{H}_6\text{ntmp}$ , Eisen(II)-perchlorat und Natriumhydroxid als Base mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Das hierbei aufgenommene Spektrum zeigt Abbildung 3-34.



**Abbildung 3-34:** Raman-Spektrum einer Lösung aus  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{H}_6\text{ntmp}$  und  $\text{NaOH}$ .

Bei etwa  $500\text{ cm}^{-1}$  ist statt einer spitzen Bande ein „stumpfer Hügel“ zu sehen, der dafür spricht, dass eine scharfe, schmale Schwingungsbande hier tatsächlich charakteristisch für Nitrosylkomplexe ist und nur dann auftritt, wenn neben dem Co-Liganden NO an das Eisen(II)-Zentrum bindet.

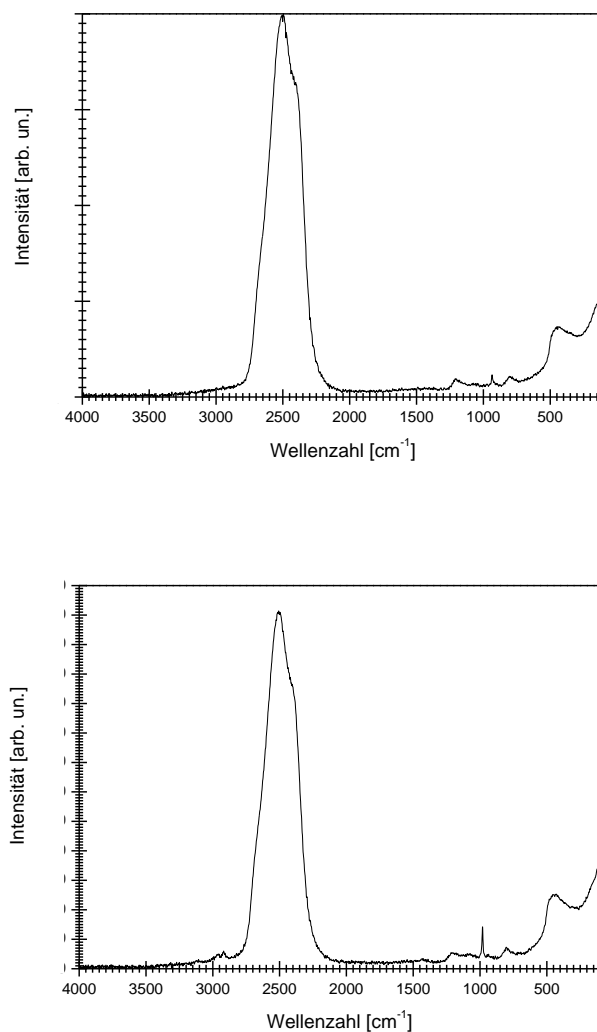
Da die Raman-Messungen aus den Reaktionslösungen heraus, die teilweise unmittelbar zuvor durch NO-Gaseinleitung hergestellt worden waren, ausgeführt wurden, wurde als Vergleich ein Spektrum aufgenommen, das von entionisiertem Wasser, in dem zuvor Stickstoffmonoxid gelöst wurde, stammte. Dieses in Abbildung 3-35 zu sehen.



**Abbildung 3-35:** Raman-Spektrum einer Lösung aus NO in D<sub>2</sub>O.

Außer der sehr intensiven Schwingungsbande des Lösemittels D<sub>2</sub>O und einer schwachen bei etwa 1200 cm<sup>-1</sup> sind keine weiteren, signifikanten Banden mehr zu erkennen, sodass die übrigen in den Raman-Spektren der Eisen(II)-Phosphonsäure- sowie Eisen(II)-Phosphonsäure-NO-Proben auftretenden Banden den Coliganden selbst sowie der NO zurückgeführt werden können.

Allerdings konnten die bei 500 cm<sup>-1</sup> erscheinenden spezifischen Signale auch nicht bei allen Aminmethylenphosphonsäuren beobachtet werden. Glyphosat (H<sub>3</sub>pmg) und Iminobis(methylenphosphonsäure) stellen hier eine Ausnahme dar. Ihre entsprechenden Raman-Spektren sind aus Abbildung 3-36 ersichtlich.



**Abbildung 3-36:** Raman-Spektrum einer Lösung aus  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{H}_3\text{pmg}$ ,  $\text{NaOH}$  und  $\text{NO}$  (Bild oben) und einer Lösung aus  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{ibmp}$ ,  $\text{NaOH}$  und  $\text{NO}$  (Bild unten).

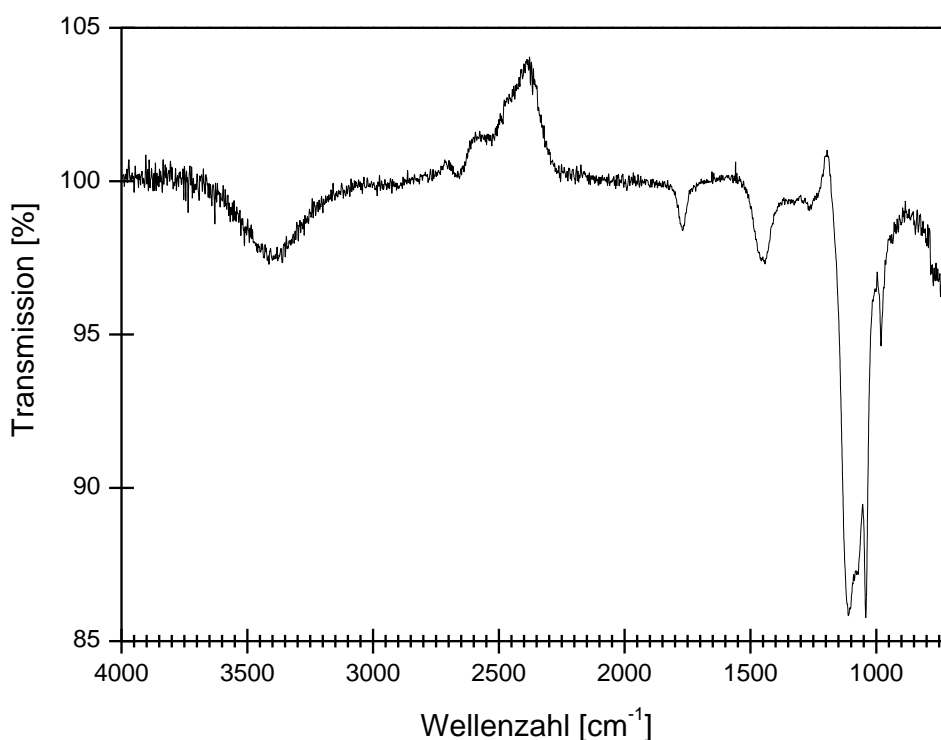
Sowohl bei Glyphosat als auch bei *ibmp* treten bei  $450\text{ cm}^{-1}$  ähnlich verbreiterte Schwingungsbanden auf, wie sie bereits aus dem Spektrum in Abbildung 3-29 bekannt sind. Sie sind einer Fe–N-Streckschwingung mit dem Stickstoff der Aminmethylenphosphonsäuren zuzuordnen.

Obwohl die Reaktionslösungen entweder unmittelbar nach der  $\text{NO}$ -Gaseinleitung oder 24 h danach untersucht wurden, konnten dennoch in den Raman-Spektren keine für Nitrosyl-Verbindungen charakteristischen Schwingungsbanden festgestellt werden. Glyphosat und *ibmp* haben die gemeinsame Eigenschaft, dass sie unter den in dieser Arbeit eingesetzten Aminmethylenphosphonsäuren die einzigen sekundären Amine sind.

### 3.2.5.2. Infrarot-Spektroskopie

Ergänzend zur Raman-Spektroskopie bietet auch die Infrarot-Spektroskopie bei Nitrosyl-Verbindungen eine gute Nachweismöglichkeit. Hierfür spielt die Änderung des Dipolmomentes im koordinierenden Stickstoffmonoxid-Molekül eine besondere Rolle. Sie ist abhängig davon, ob NO als  $\text{NO}^+$ -Kation,  $\text{NO}^\bullet$ -Radikal oder als  $\text{NO}^-$ -Anion vorliegt, wobei bei letzterem aufgrund zweier ungepaarter Spins Singulett- oder Triplet-Zustände möglich sind. Der Ladungszustand des Stickstoffmonoxids beeinflusst über die Bindungsordnung zwischen N und O die Kraftkonstante und damit auch die Energie, die benötigt wird, um eine N–O-Streckschwingung anzuregen. So sind im Falle von  $\text{NO}^+$  Schwingungsbanden im Bereich von  $1800\text{ cm}^{-1}$  bis  $2000\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten, während für das  $\text{NO}^\bullet$ -Radikal Banden zwischen  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1800\text{ cm}^{-1}$  und für die anionische Form zwischen  $1400\text{ cm}^{-1}$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  auftreten.<sup>[115]</sup>

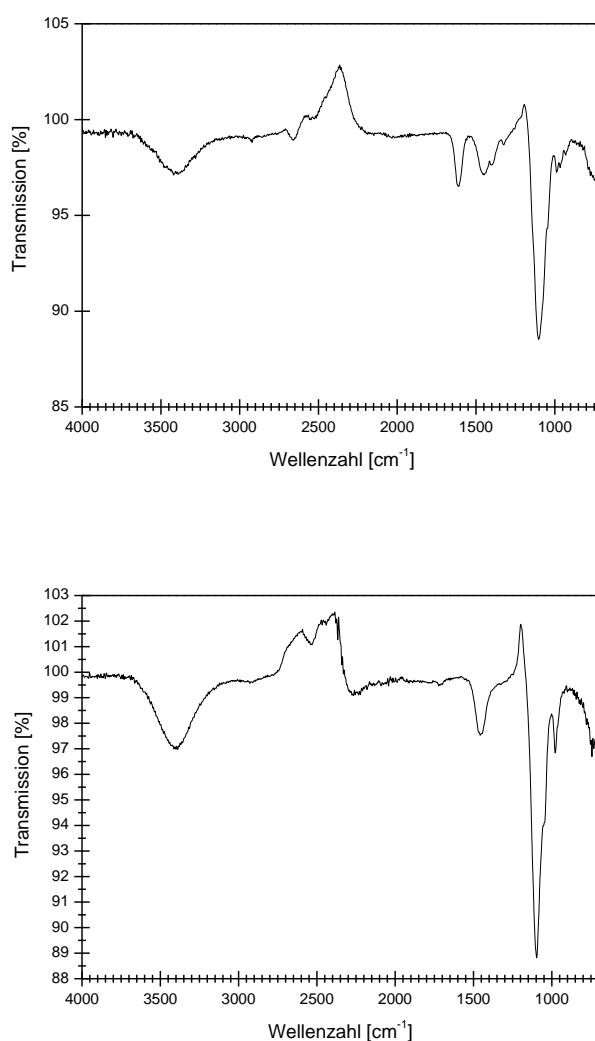
Als Beispiel für eine Reaktionslösung mit einer der verwendeten Aminmethylenphosphonsäuren, Eisen(II)-Salz, NaOH als Base und NO ist das IR-Spektrum von ntmp als Co-Ligand in Abbildung 3-37 gezeigt.



**Abbildung 3-37:** FT/IR-Spektrum einer Lösung aus  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{H}_6\text{ntmp}$ , NaOH und NO.

Bei  $2300\text{ cm}^{-1}$  ist eine sehr breite, negative Bande zu erkennen, die durch die Subtraktion des in der Luft enthaltenen Kohlenstoffdioxids hervorgerufen wird. Die etwas schmalere Bande bei  $1770\text{ cm}^{-1}$  steht für die NO-Streckschwingung. Darüber hinaus treten die Banden von Deformationsschwingungen der Methylengruppen bei  $1450\text{ cm}^{-1}$ , einer P–O-Schwingung bei  $1250\text{ cm}^{-1}$  sowie die asym-metrischen und symmetrischen Valenzschwingungen von P–O-Gruppen in  $\text{PO}_3^{2-}$ -Einheiten bei  $960\text{ cm}^{-1}$  und  $1070\text{ cm}^{-1}$ , diese vielmehr als Schulter sichtbar, auf. Die zwei Banden bei  $1100\text{ cm}^{-1}$  und  $1050\text{ cm}^{-1}$  sind durch symmetrische und asymmetrische P–O-Schwingungen von  $\text{HPO}_3^-$ -Gruppen zu erklären.

Aber wie bei den Raman-Untersuchungen bereits angedeutet, stechen auch hier die beiden Phosphonsäuren Glyphosat und ibmp heraus, denn auch in den IR-Spektren der entsprechenden Umsetzungen mit NO gibt es keine Hinweise auf eine N–O-Streckschwingung, wie dies aus Abbildung 3-38 zu entnehmen ist.



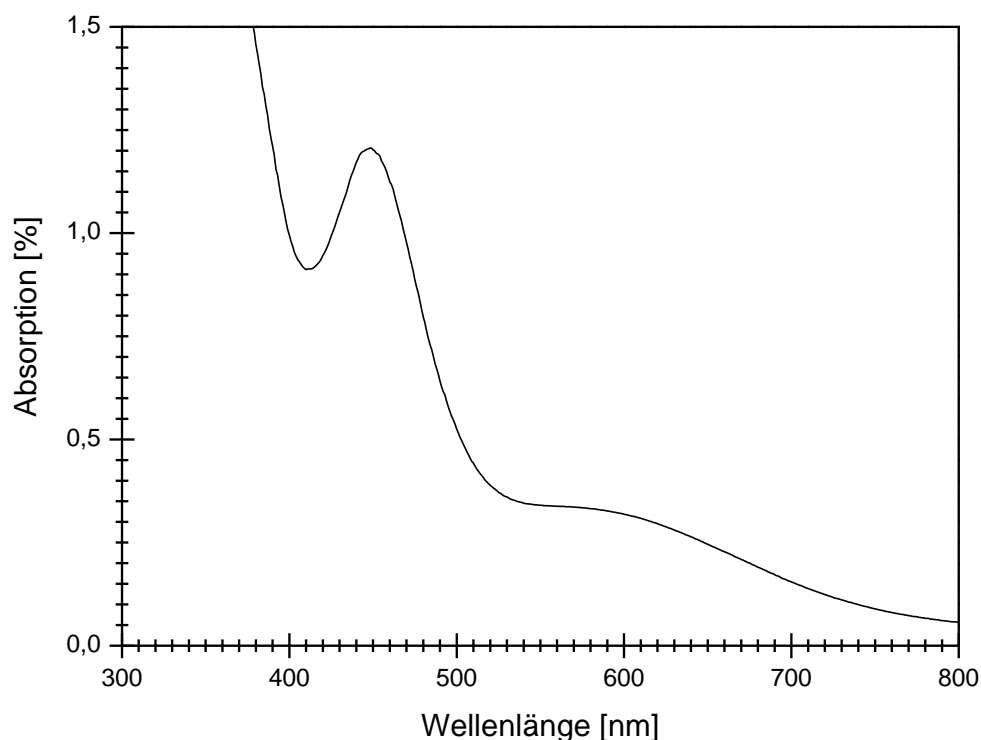
**Abbildung 3-38:** FT/IR-Spektrum einer Lösung aus  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{H}_3\text{pmg}$ ,  $\text{NaOH}$  und  $\text{NO}$  (Bild oben) und einer Lösung aus  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{ibmp}$ ,  $\text{NaOH}$  und  $\text{NO}$  (Bild unten).

Neben den Valenzschwingungen der Phosphonat-Gruppen und des Methylengerüsts ist im IR-Spektrum der Umsetzung mit Glyphosat bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  eine zusätzliche Bande zu sehen, die von Schwingungen der Carboxyl-Gruppe stammt. Es ist jedoch ergänzend zu bemerken, dass die Probenlösungen meistens etwa 24 h nach ihrer Synthese mittels IR-Spektroskopie analysiert wurden, zumal im Falle des Glyphosat bei einer frisch hergestellten Reaktionslösung tatsächlich eine, wenn auch schwächer intensive Bande bei  $1722\text{ cm}^{-1}$  erkennbar ist, die wiederum einer N–O-Streckschwingung zuzuordnen wäre. Eine analoge Beobachtung beim Verhalten der Reaktionslösung mit Glyphosat als Coligand wurde auch bei der UV/Vis-Spektroskopie gemacht.

### 3.2.5.3. UV/Vis-Spektroskopie

Bei der Untersuchung von Nitrosylkomplexen mittels UV/Vis-Spektroskopie werden in aller Regel drei Absorptionsbanden erwartet. Eine sehr intensive Bande erscheint bei etwa 300 nm, eine etwas weniger ausgeprägte im Bereich von 450 nm. Diese beiden werden *ligand to metal charge transfer*-Übergängen (kurz: *LMCT*) zugeschrieben.<sup>[115]</sup> Die dritte, eine sehr viel schwächere Absorptionsbande, tritt in einem Wellenlängenbereich von 600 nm auf und beruht auf einem d-d-Übergang.<sup>[115]</sup>

In Abbildung 3-39 ist stellvertretend für die eingesetzten Aminmethylenphosphonsäuren das UV/Vis-Spektrum einer Lösung aus  $\text{H}_6\text{ntmp}$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ , NaOH und NO dargestellt. Dabei wurde die Konzentration der Probenlösungen soweit verringert bis die d-d-Bande erkennbar war.

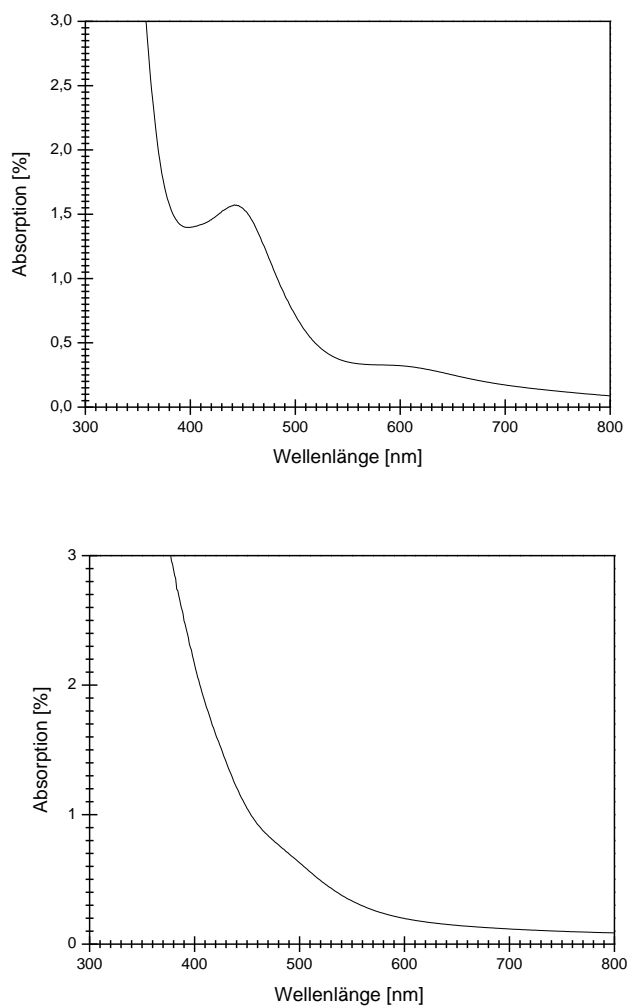


**Abbildung 3-39:** UV/Vis-Spektrum einer Lösung aus  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{H}_6\text{ntmp}$ ,  $\text{NaOH}$  und  $\text{NO}$ .

Durch die hohe Intensität des ersten *LMCT*-Übergangs konnte dessen Absorptionsbande aufgrund der Sättigung des UV/Vis-Spektrometers nicht sichtbar gemacht werden. Im Falle von *ntmp* ist die Bande des zweiten *LMCT*-Übergangs deutlich bei 440 nm zu sehen und auch die d-d-Bande ist bei 570 nm ersichtlich.

Anders verhält es sich dagegen erneut bei *ibmp* und Glyphosat. Während ein Reaktionsansatz mit *ibmp* selbst bei einer Messung unmittelbar nach  $\text{NO}$ -Gaseinleitung keine der erwarteten Absorptionsbanden aufweist, sind bei Glyphosat bei einer frisch hergestellten Reaktionslösung *LMCT*- und d-d-Bande bei 445 nm und 580 nm zu sehen. Wird die Probenlösung mit Glyphosat als Coligand vor der UV/Vis-Spektroskopie länger aufbewahrt, treten die erwarteten Absorptionsbanden nicht mehr in Erscheinung. Die beiden Spektren hierfür sind in Abbildung 3-40 dargestellt.





**Abbildung 3-40:** UV/Vis-Spektrum einer Lösung aus  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{H}_3\text{pmg}$ ,  $\text{NaOH}$  und  $\text{NO}$  unmittelbar nach Einleiten von  $\text{NO}$ -Gas in die Eisen-Glyphosat-Lösung (Bild oben) sowie 24 Stunden nach Einleiten von  $\text{NO}$ -Gas in die Eisen-Glyphosat-Lösung (Bild unten).

Sowohl in der Raman- sowie FT-IR- als auch bei der UV/Vis-Spektroskopie konnten für die Phosphonate  $\text{ntmp}$ ,  $\text{edtmp}$ ,  $\text{dtpmp}$ , Glyphosin,  $\text{pmida}$  und  $\text{edbmp}$  als Co-Liganden die für ihre korrespondierenden Nitrosylkomplexe mit Eisen(II) charakteristischen Schwingungs- und Absorptionsbanden gemessen werden. Lediglich bei Glyphosat und den verwandten Derivaten  $\text{ibmp}$  konnten keine  $\text{NO}$ -typischen Valenzschwingungen und Absorptionen beobachtet werden. Für Glyphosat allerdings konnten bei einer frisch hergestellten und untersuchten Probenlösung Hinweise auf einen Nitrosylkomplex gefunden werden. Die Raman-, FT-IR- und UV/Vis-Spektren sind im Anhang unter Kapitel 7.1. zusammengestellt. Die entsprechenden Werte der Wellenzahlen und Wellenlängen sind aus Tabelle 3-22 zu entnehmen.

**Tabelle 3-22:** Wellenzahlen von N-O- (IR) und Fe-N-Schwingungen (Raman) sowie Wellenlängen von Absorptionsbanden (UV/Vis) der Reaktionslösungen aus  $\text{Fe}^{2+}$ , Aminmethylenphosphonsäure, NaOH und NO.

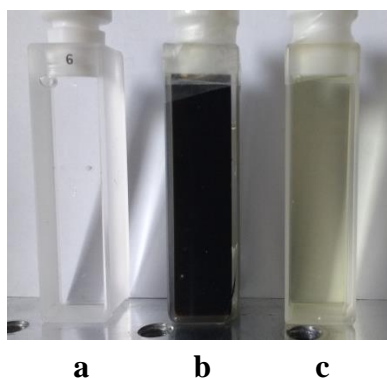
Ligand	$\tilde{\nu}_{\text{Raman}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{IR}} [\text{cm}^{-1}]$	$\lambda [\text{nm}]$
H <sub>6</sub> ntmp	487	1771	446; 574
H <sub>8</sub> edtmp	472	1729	444; 601
H <sub>10</sub> dtpmp	473	1740	451; 581
H <sub>5</sub> bpmg	479	1775	447; 593
H <sub>4</sub> edbmp	481	1758	442; 600
H <sub>4</sub> pmida	484	1779	442; 597
H <sub>3</sub> pmg	-	1722 <sup>*)</sup>	445; 580 <sup>*)</sup>
H <sub>4</sub> ibmp	-	-	-

<sup>\*)</sup> Die Werte beruhen auf Messungen unmittelbar nach der NO-Gaseinleitung untersuchter, frisch hergestellter Probenlösungen.

Anhand der Wellenzahlen der N–O-Streckschwingungen in den IR-Spektren für H<sub>4</sub>pmida, Glyphosin (H<sub>5</sub>bpmg) und H<sub>6</sub>ntmp wird erkennbar, dass diese in derselben Reihenfolge abnehmen. Dies bedeutet, dass mit zunehmender Substitution von Carboxymethyl- durch Methylenphosphonsäuregruppen mehr Ladungsdichte zum Stickstoffmonoxid hin verschoben wird. Ähnlich verhält es sich im Falle von H<sub>4</sub>edbmp mit  $1758 \text{ cm}^{-1}$  und edtmp mit  $1729 \text{ cm}^{-1}$ . Hier sieht man nicht nur in den IR-Spektren eine deutliche Tendenz, aber auch in den Raman-Spektren wird ersichtlich, dass zwei zusätzliche Methylenphosphonsäuren eine Verschiebung der Schwingungsbande der Fe–N-Schwingung von edbmp mit  $481 \text{ cm}^{-1}$  zu edtmp mit  $472 \text{ cm}^{-1}$ , demnach zu niedrigeren Wellenzahlen verursachen können.

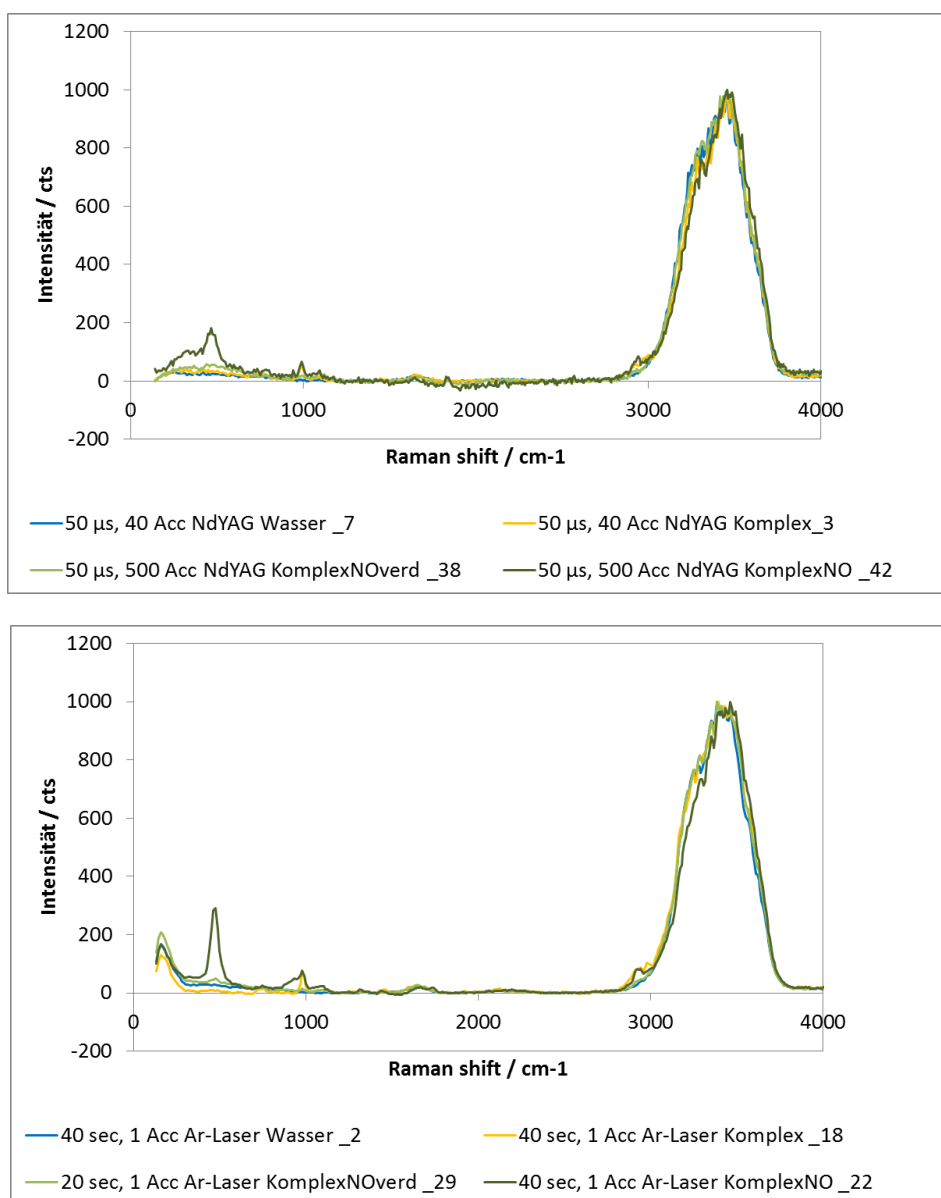
### 3.2.5.4. Raman-Spektroskopie am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Neben den im Arbeitskreis von Prof. Kornath durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen wurde das Reaktionssystem aus Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure), Eisensulfat, Natriumhydroxid und NO in einer Kooperation mit dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Mikroverfahrenstechnik, mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Hierfür wurden drei Proben zum Vergleich untereinander zur Verfügung gestellt, die in Abbildung 3-41 zu sehen sind.



**Abbildung 3-41:** Proben für gepulste Raman-Messungen; entionisiertes Wasser (a), Reaktionslösung aus  $\text{H}_2\text{edtmp}$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  und  $\text{NO}$  (b) und Reaktionslösung ohne  $\text{NO}$  (c).

Als erstes wurden mit reinem, entionisiertem und mit Argon entgastem Wasser die Schwingungsbanden von  $\text{H}_2\text{O}$  ermittelt. Eine Probe mit Metallsalz, Ligand und Base diente als Vergleich zum Nitrosylkomplex, um später die für Eisen(II)-NO charakteristischen Banden identifizieren zu können. Die Lösungen hatten eine Konzentration  $c_0$  von  $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Ziel war es mit einem einzelnen Laserpuls in der Größenordnung von etwa 10 bis 50 Mikrosekunden das gesamte Raman-Spektrum zu erfassen und die hierfür erforderlichen Konzentrationen der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -NO-Lösungen zu ermitteln. Als Lichtquelle wurden sowohl ein Nd:YAG- als auch ein Argon-Ionen-Laser verwendet. Die Proben wurden zunächst 500mal mit einem Laserpuls von  $50 \mu\text{s}$  angeregt, indem im Falle des Nd:YAG-Lasers der Primärlaserstrahl mithilfe eines akkustooptischen Modulators mit einer Frequenz von 5 Hz in eine Pulslänge von  $10 \mu\text{s}$  geschnitten wurde. Mit dem Argon-Ionen-Laser dagegen wurden die Reaktionslösungen für 40 s belichtet. Die aufgenommenen Spektren beider Lichtquellen sind in Abbildung 3-42 gezeigt.



**Abbildung 3-42:** Raman-Spektrum einer Reaktionslösung aus  $\text{H}_8\text{edtmp}$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  und  $\text{NO}$ , verglichen mit einer Reaktionslösung ohne  $\text{NO}$  und mit entionisiertem Wasser ohne Edukte; im oberen Spektrum wurde ein Nd:YAG-Laser im unteren ein Argon-Ionen-Laser als Lichtquelle eingesetzt.

Zu erkennen sind in beiden Fällen charakteristische Banden bei  $467\text{ cm}^{-1}$  im Falle des Nd:YAG-Lasers sowie bei  $475\text{ cm}^{-1}$  für die Anregung durch den Argon-Ionen-Laser, die lediglich bei den Nitrosyl-Komplexen auftreten. Der Versuch, die Konzentration der Eisen- $\text{NO}$ -Lösung durch Verdünnen herabzusetzen, schlug fehl, da bei diesen Lösungen nahezu keine Banden mehr im erwarteten Bereich von etwa  $470\text{ cm}^{-1}$  mehr zu sehen sind.

Aus der Intensität  $I_R$  der Probe mit entgastem und entionisiertem Wasser, die dem sogenannten Rauschen zugeordnet wird, und der Intensität der Probe der Nitrosyleisen-Verbindung  $I_{NO}$  bei der Wellenzahl der für  $Fe^{II}$ -NO charakteristischen Schwingungsbande kann zusammen mit der Ausgangskonzentration  $c_0$  über die Beziehung:

$$\frac{I_R}{I_{NO}} \cdot c_0 = c_{NG} \quad (3.1)$$

die Nachweisgrenze  $c_{NG}$  für den Nitrosyleisen-Komplex für 500 Pulse des Nd:YAG-Lasers sowie für 40 s Belichtungszeit des Argon-Ionen-Lasers errechnet werden. So ergibt sich für das aus gepulstem Laser aufgenommene Spektrum mit einer Rauschintensität von 20 cts und einem Wert für  $I_{NO}$  von 181 cts an der Wellenzahl der  $Fe^{II}$ -NO-Bande  $467 \text{ cm}^{-1}$  eine Nachweisgrenze von rund  $11 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Das Raman-Spektrum des Argon-Ionen-Lasers zeigt bei  $475 \text{ cm}^{-1}$  das Rauschen bei etwa 10 cts und eine Intensität für den Nitrosyl-Komplex bei etwa 290 cts. Daraus lässt sich der Wert für die Nachweiskonzentration auf  $3,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  bestimmen.

Neben 100 mM Lösungen wurden auch 10 mM und 50 mM Proben untersucht, wobei letztere nur mit dem Nd:YAG-Laser als Lichtquelle. Statt 500 wurde die Zahl der Pulse bei diesen niedriger konzentrierten Lösungen auf 40 reduziert. Aus den eingekoppelten Energien der beiden Lichtquellen  $E_{Ar}$  sowie  $E_{Nd:YAG}$  und der Nachweisgrenze für die entsprechenden Laser wird über die Gleichung:

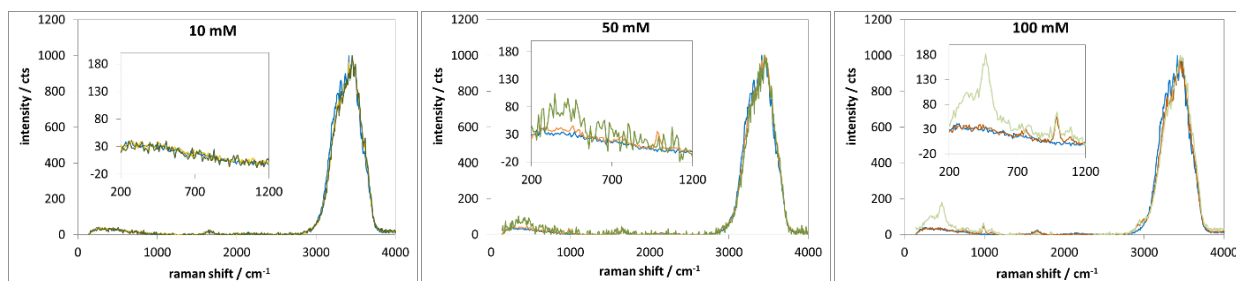
$$\frac{E_{Ar}}{E_{Nd:YAG}} \cdot c_{NG} = c_{NG}(1 \text{ Puls} / \text{Nd:YAG}) \quad (3.2)$$

die Nachweisgrenze bezogen auf einen Puls des Nd:YAG-Lasers erhalten. Bei einer Leistung des Argon-Ionen-Lasers von 10,7 mW für 40 s Belichtungszeit lässt sich die eingekoppelte Energie auf 428 mJ berechnen. Beim Nd:YAG-Laser leitet sich die Energie mit 2,9 mJ aus den an den Verstärkern anliegenden Spannungen ab. Die Zusammenfassung aller Ausgangskonzentrationen, Messzeiten, Signal-/Rauschintensitäten und Nachweisgrenzen ist aus Tabelle 3-23 zu entnehmen.

**Tabelle 3-23:** Nachweisgrenzen für die  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -NO-Lösungen, berechnet aus den Signalintensitäten der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -NO-Bande im Verhältnis zum Rauschen und extrapoliert auf einen Puls des Nd:YAG-Lasers.

$c_0$ [mM]	Lichtquelle	Messzeit	Signalintensität $\text{Fe}^{\text{II}}$ -NO-Bande	Rauschen	Nachweisgrenze [mM]	
					Spektrum	1 Puls (Nd:YAG)
10	Ar-Ionen	40 s	21 cts	10 cts	4,8	465,1
100	Ar-Ionen	40 s	260 cts	10 cts	3,8	375,7
10	Nd:YAG	40 Pulse à 50 $\mu\text{s}$	0 cts	20 cts	-	-
50	Nd:YAG	40 Pulse à 50 $\mu\text{s}$	55 cts	40 cts	36,4	1454,5
100	Nd:YAG	500 Pulse à 50 $\mu\text{s}$	143 cts	20 cts	14,0	6993,0

Beim Nd:YAG-Laser wird mit einer Ausgangskonzentration von  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  die Nachweisgrenze bereits unterschritten, sodass im erwarteten Bereich von etwa  $470 \text{ cm}^{-1}$  keine Bande mehr erkennbar ist. Die Spektren hierfür sind in Abbildung 3-43 dargestellt.



**Abbildung 3-43:** Raman-Spektrum einer 10 mM, 50 mM und 100 mM  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -NO-Lösung des Nd:YAG-Lasers.

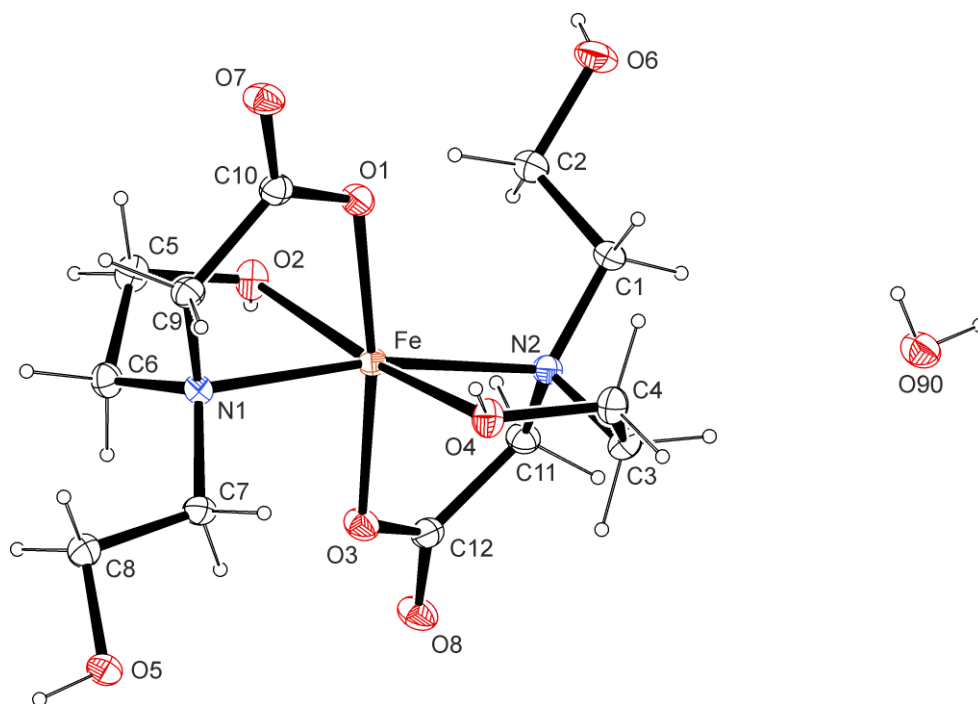
Es wird ersichtlich, dass sich mit steigender Ausgangskonzentration der Reaktionslösung mit NO die charakteristische Schwingungsbande bei  $477 \text{ cm}^{-1}$  ausbildet. Gleichzeitig kann aber auch beobachtet werden, dass auch die Intensität des Rauschens, also der Streuung durch das Lösemittel Wasser selbst, ansteigt. Zusätzlich lässt sich feststellen, dass je optisch dichter die Lösungen der Nitrosyleisen-Komplexe sind, umso größer auch die Absorption des eingestrahnten Laserlichts ist. Es ergibt sich daher kein geeigneter Wert für eine Konzentration, die die Messung eines kompletten Raman-Spektrums mit einem einzelnen Nd:YAG-Laserpuls zulässt.

### 3.3. Experimente mit Amincarbonsäuren und Aminalkoholen

Entsprechend zu Experimenten mit Aminmethylenphosphonsäuren und ergänzend zu bereits literaturbekannten Koordinationsverbindungen wurden auch Komplexe mit Amincarboxylato- und Aminalkoholato-Liganden und Eisen(II)-Zentren untersucht. Im Gegensatz zu den entsprechenden Phosphonaten zeigen Amincarboxylate/-alkohole eine Tendenz vielmehr einkernige Komplexverbindungen zu bilden. Dies wird insbesondere am Beispiel des dreiprotonigen Bis(hydroxyethyl)glycins (H<sub>3</sub>bicin) deutlich.

#### 3.3.1. Kristallstruktur von [Fe(H<sub>2</sub>bicin)<sub>2</sub>] · H<sub>2</sub>O (5)

Die wässrige Lösung aus *N,N*-Bis(hydroxyethyl)glycin, FeSO<sub>4</sub> und NaOH mit der stöchiometrischen Zusammensetzung aus einem Äquivalent Eisen(II)-Salz, zwei Äquivalenten H<sub>3</sub>bicin und zwei Äquivalenten Base ist unter Normalbedingungen farblos. Durch Eindiffusion von Aceton bei Raumtemperatur können aus dem Reaktionsgemisch innerhalb von einer Woche blass gelbe Kristalle in Form von Blöcken isoliert werden. Die röntgenographische Analyse ergab die in Abbildung 3-44 gezeigte Molekülstruktur.



**Abbildung 3-44:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{bicin})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**5**); gezeigt ist die asymmetrische Einheit. Die Ellipsoide zeigen eine 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: O1–Fe 2,0514(14); O2–Fe 2,1712(14); O3–Fe 2,0912(13); O4–Fe 2,1534(14); N1–Fe 2,2190(16); N2–Fe 2,2302(15); O1–Fe–O3 172,02(5); O1–Fe–O4 87,34(5); O3–Fe–O4 98,80(5); O1–Fe–O2 83,75(5); O3–Fe–O2 90,02(5); O4–Fe–O2 171,06(5); O1–Fe–N1 80,36(6); O3–Fe–N1 93,68(6); O4–Fe–N1 97,89(6); O2–Fe–N1 79,99(5); O1–Fe–N2 109,20(6); O3–Fe–N2 77,11(6); O4–Fe–N2 79,53(5); O2–Fe–N2 104,04(5); N1–Fe–N2 169,82(6).

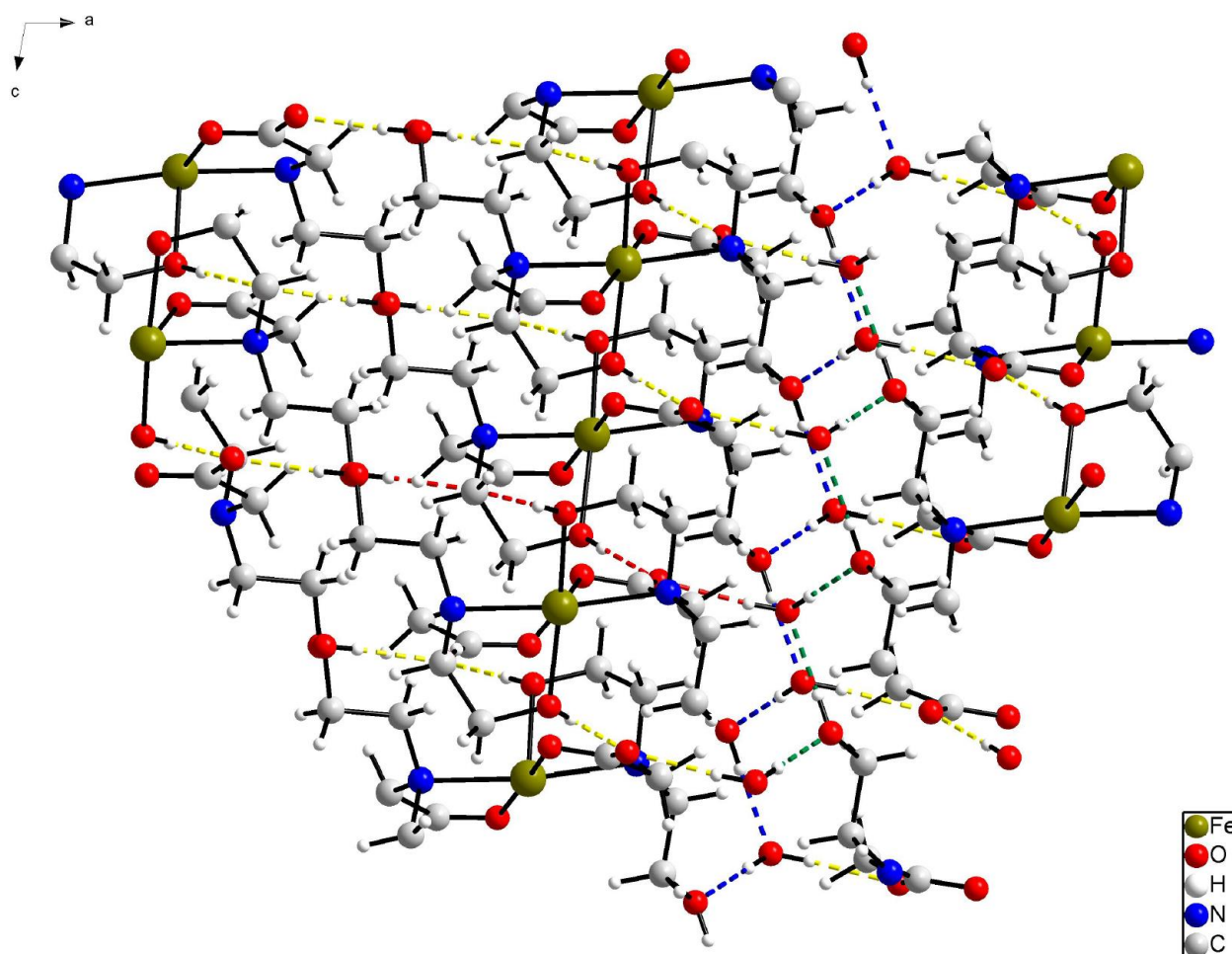
Im Gegensatz zu  $\text{H}_2\text{edda}$  oder  $\text{H}_4\text{edta}$ <sup>[128]</sup> koordinieren zwei einfach deprotonierte  $\text{H}_2\text{bicin}$ -Liganden oktaedrisch das Eisen(II)-Metallzentrum, wobei die beiden Amin-Stickstoffatome in *trans*-Stellung zueinander stehen, ebenso wie die protonierten Hydroxyl- und deprotonierten Carboxyl-Sauerstoffatome. Die Molekülstruktur liefert hiermit eine Erklärung dafür, weshalb *N,N*-Bis(hydroxyethyl)glycin als Co-Ligand in Nitrosyleisen-Komplexen ungeeignet ist. Im Experimentellen liefert die Umsetzung der Eisen(II)- $\text{H}_2\text{bicin}$ -Lösungen mit Stickstoffmonoxid zunächst die erwartete dunkelgrüne bis schwarze Farbänderung, jedoch entfärben sich die Proben innerhalb weniger Tage wieder, selbst bei Lagerung unter  $\text{NO}$ -Atmosphäre. Die Kristallstruktur von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{bicin})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**6**) wird durch Wasserstoffbrückenbindungen in einem dreidimensionalen Gitter stabilisiert. Die entsprechenden Bindungsabstände und -winkel sind aus Tabelle 3-24 zu entnehmen.



**Tabelle 3-24:** Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in **5**; Symmetrieschlüssel: (i)  $x, -y+3/2, z+1/2$ ; (ii)  $x, -y+1/2, z-1/2$ ; (iii)  $-x, y+1/2, -z+1/2$ ; (iv)  $x, y, z+1$ ; (v)  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ .

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O2	H2	O8 <sup>i</sup>	0,84	1,77	2,6020(19)	168,8
O4	H1	O7 <sup>ii</sup>	0,84	1,82	2,6617(19)	175,8
O5	H5	O7 <sup>iii</sup>	0,84	1,89	2,721(2)	172,2
O6	H6	O90 <sup>iv</sup>	0,84	1,85	2,674(2)	167,7
O90	H901	O6 <sup>ii</sup>	0,823(9)	1,925(10)	2,748(2)	179(3)
O90	H902	O8 <sup>v</sup>	0,830(9)	1,937(10)	2,767(2)	177(2)

In Abbildung 3-47 sind die H-Brücken in der Kristallstruktur von **5** visualisiert.

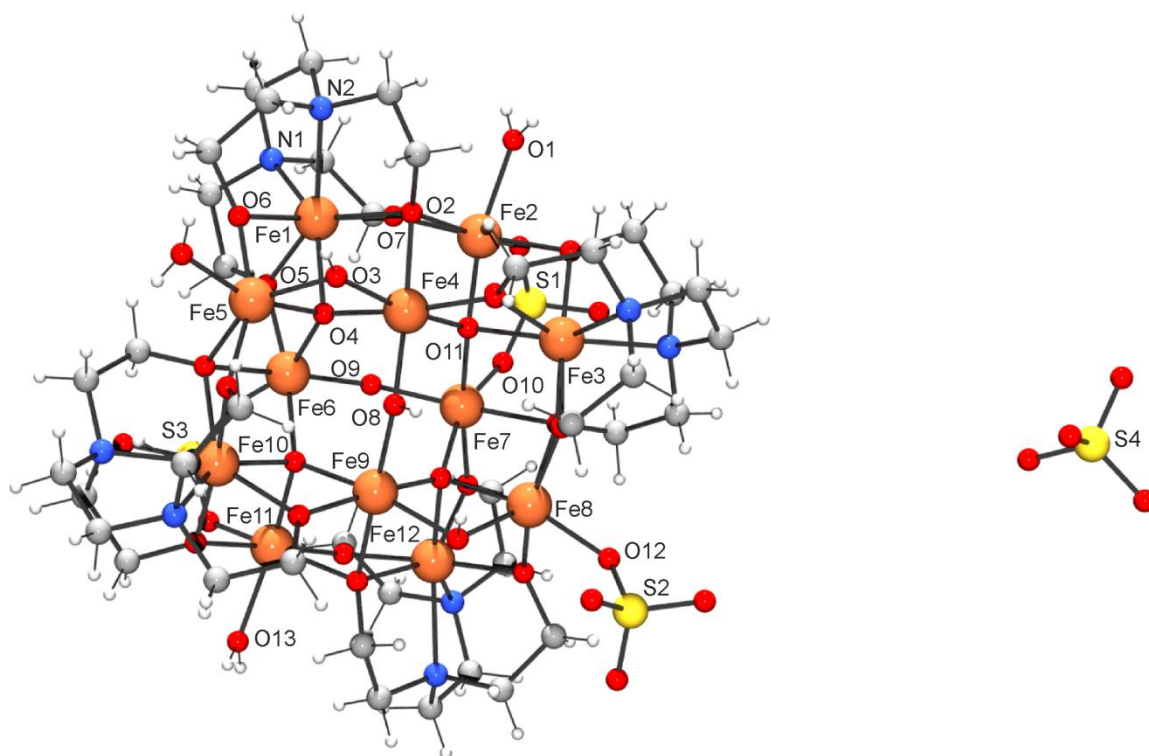


**Abbildung 3-45:** DIAMOND-Darstellung eines Ausschnitts aus der Elementarzelle von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{bicin})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**5**) mit intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen; Blickrichtung entlang  $[0-10]$ ; Entlang  $\vec{a}$  verlaufende Ketten von H-Brücken sind rot, entlang  $\vec{c}$  verlaufende kettenförmige Wasserstoffbrücken  $C_2^2(4)$  sind grün und blau gekennzeichnet.

Die Kristallstruktur von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{bicin})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  weist endlose, homodrome Ketten  $C_2^2(4)$  von Wasserstoffbrückenbindungen auf, die, in Abbildung 3-42 grün und blau gekennzeichnet, zickzackförmig zwei Ketten aus  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{bicin})_2]$ -Einheiten entlang des  $\vec{c}$ -Vektors miteinander verbinden. Sie werden aus den H-Brücken  $\text{O6-H6}\cdots\text{O90}^{\text{iv}}$  sowie  $\text{O90-H901}\cdots\text{O6}^{\text{ii}}$  aufgebaut. Hierzu querverlaufend sind, in Abbildung 3-42 rot markierte, antidrome, finite Ketten erkennbar, die entlang des  $\vec{a}$ -Vektors aus dem Kristallwasser-Molekül abzweigend über die H-Brücken  $\text{O90-H902}\cdots\text{O8}^{\text{v}}$  sowie  $\text{O2-H2}\cdots\text{O8}^{\text{i}}$  die Ketten der Koordinationspolyeder miteinander verknüpfen. Während mit Ethylendiamin-*N,N'*-diessigsäure und *N,N*-Bis(hydroxy-ethyl)glycin sowie  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen als Zentralmetall einkernige Komplexe beobachtet werden, neigen reine Aminalkohol-Verbindungen, wie Tetrakis(hydroxyethyl)ethylendiamin (theed) ähnlich den Phosphonato-Komplexen zur Bildung von Oligo- und Polymeren.

### 3.3.2. Kristallstruktur von $[\text{Fe}_{12}(\mu_4\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4(\mu_4\text{-theed})_4(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (6)

Der sechszählige Ligand Tetrakis(hydroxyethyl)ethylendiamin wirkt in wässriger Lösung als Base. Die Zugabe von Eisen(II)-Salz sowie Stickstoffmonoxid ergeben die charakteristische, dunkelgrüne bis braune Farbe der Reaktionslösung. Nach wenigen Tagen konnten orangerote, kristalline Plättchen extrahiert werden, die röntgenographisch untersucht wurden. Das Resultat der Strukturlösung zeigt Abbildung 3-48.



**Abbildung 3-46:** POV-Ray-Darstellung von  $[\text{Fe}_{12}(\mu_4\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4(\mu_4\text{-theed})_4(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (**6**) als Molekülstruktur; gezeigt ist die asymmetrische Einheit. Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und –winkel [°]: O1–Fe2 2,042(6); O2–Fe2 2,099(5); O2–Fe1 2,230(5); O7–Fe2 1,978(5); O11–Fe2 1,974(5); O11–Fe4 2,091(5); O3–Fe4 2,021(5); O4–Fe4 1,940(5); O4–Fe1 2,120(5); N1–Fe1 2,263(6); N2–Fe1 2,295(6); O9–Fe6 1,964(5); O9–Fe7 1,957(5); O10–Fe7 1,993(5); Fe7–O9–Fe6 132,1(3); Fe6–O4–Fe1 102,8(2); Fe4–O4–Fe5 99,2(2); O3–Fe4–O2 89,7(2); O4–Fe4–O2 81,9(2); O7–Fe1–N1 80,8(2); Fe4–O8–Fe9 136,1(3); Fe2–O11–Fe7 121,4(2); Fe7–O11–Fe4 125,6(2).

Es handelt sich hierbei um einen zwölkernigen Komplex mit Eisen(III)-Zentren. Die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen sind, obwohl Eisen(II)-Sulfat-Heptahydrat als Edukt eingesetzt wurde, auf eine Oxidation durch Stickstoffmonoxid zurückzuführen. Die theed-Moleküle koordinieren mit ihren beiden Amin-Stickstoffatomen in *cis*-Konformation zueinander an ein Eisen-Zentrum, während die Alkoholat-Sauerstoffatome zwei bis drei Metall-Kationen gleichzeitig verbrücken. Vier Oxido-Liganden entsprechend O4 verbinden vier  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen und vier Hydroxido-Liganden, wie beispielsweise O3–H, bilden eine Brücke zwischen zwei Eisenatomen. Drei Sulfat-Anionen beteiligen sich mit einem der vier Sauerstoffatome an der Koordination eines Metallzentrums, das vierte gleicht die Ladung des kationischen Komplex-Moleküls aus. Jeweils drei terminal bindende Aqua-Liganden schließen an Fe2, Fe5 und Fe11 das Oktaeder. Aufgrund von Fehlordnung mehrerer Sauerstoffatome können Lagen von Protonen und damit Wassermoleküle in der Kristallstruktur nicht eindeutig zugeordnet werden. Daraus können auch keine Aussagen über Wasserstoffbrückenbindungen getroffen werden.

## 4. Diskussion

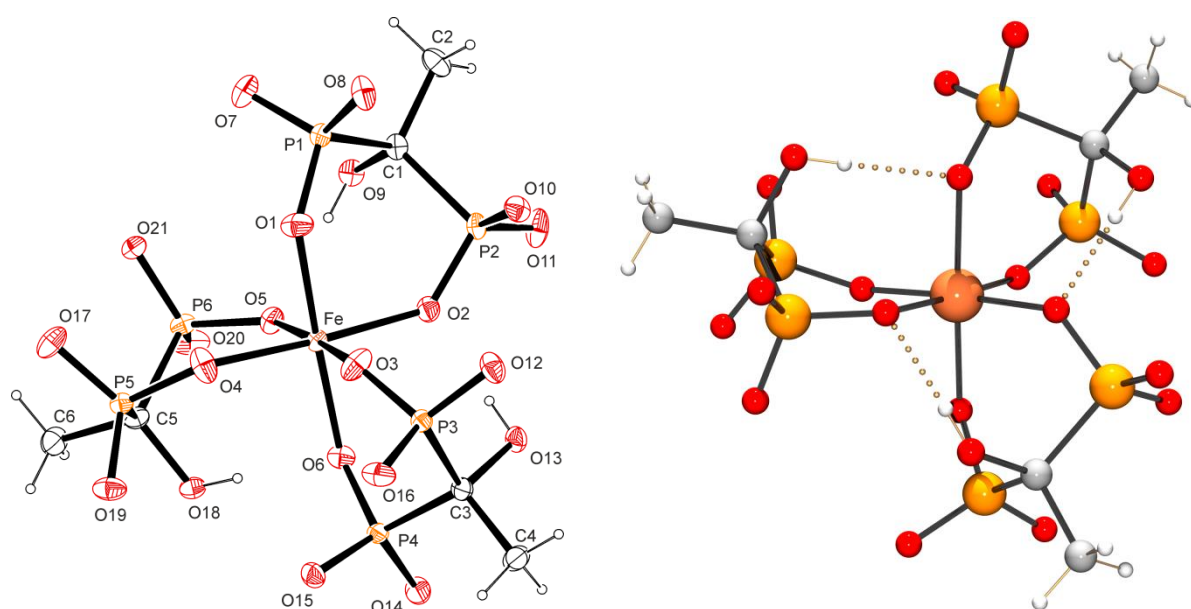
### 4.1. Kristallisation von Triphosphatoferraten

Kristallisationsexperimente mit Triphosphat als Ligand und Eisen(II) als Zentralmetall konnten sowohl unter basischen als auch unter sauren Bedingungen durchgeführt werden. Im Basischen wurde das kommerziell erhältliche pentabasische Natriumtriphosphat  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  eingesetzt. Zusammen mit Eisen(II)-sulfat konnte nach wenigen Tagen bereits die Bildung blass gelber, kristalliner Plättchen von **1** beobachtet werden, deren Molekülstruktur zu den von EL BALI und FEJVAROVA mit  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  beschriebenen isotyp ist.<sup>[29]</sup> Für die Synthese der Komplexverbindung bei niedrigen pH-Werten dagegen wurde zunächst über einen Ionentauscher die Triphosphorsäure hergestellt. Ziel war es hier, durch Zugabe von wenig Base den Liganden so wenig wie möglich zu deprotonieren. Damit sollten zum einen die Zahl der Alkali-Kationen reduziert und zum anderen eine Vergleichbarkeit mit entsprechenden Carbonsäuren geschaffen werden. Ein Beispiel hierfür ist die ebenfalls hydrolyseempfindliche Tartronsäure. Doch selbst bei Zufuhr von nur einem Äquivalent Natriumhydroxid pro Äquivalent Triphosphorsäure und einem daraus resultierenden pH-Wert von 3 entstanden nach etwa einer Woche farblose bis blass gelbe Kristalle von **1**. Die hierdurch erhaltene Molekülstruktur lässt vermuten, dass eine weitere Umsetzung des Natriumeisentriphosphats mit Stickstoffmonoxid zu einem den Amincarboxylaten wie edta oder edda ähnlichen Nitrosylkomplex führen könnte. Aufgrund der starken Hydrolyseempfindlichkeit der Triphosphorsäure wurde im Basischen gearbeitet. Die Farbe der Reaktionslösung aus Eisen(II)-sulfat und Pentanatriumtriphosphat änderte sich während der Gaseinleitung von farblos nach schwach grün und nach wenigen Tagen Lagerung unter  $\text{NO}$ -Atmosphäre wieder zu farblos bis blass gelb, woraus geschlossen wird, dass Triphosphat als Co-Ligand keine oder keine stabilen Nitrosylkomplexe mit  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen bildet.

### 4.2. Kristallisation von Phosphonatoferraten

Als Folge der Hydrolyseempfindlichkeit von Polyphosphaten wurde als ein erster Schritt das Koordinationsverhalten von Polyphosphonaten untersucht. Hierfür wurde die kommerziell erhältliche 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure als Ligand für Komplexe mit Eisen(II) als Zentralmetall herangezogen. Bezogen auf ein Äquivalent Eisen(II)-Kation wurden in wässriger

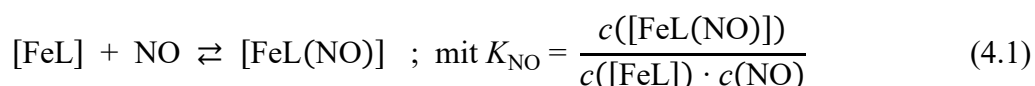
Lösung zwei Äquivalente  $\text{H}_5\text{hedp}$  und acht Äquivalente Natriumhydroxid als Base zugegeben. Das Einleiten von Stickstoffmonoxid auf die farblose Reaktionslösung lieferte eine dunkelbraune Lösung, die sich trotz Aufbewahrung unter  $\text{NO}$ -Atmosphäre wieder entfärbte. Versuche mit und ohne  $\text{NO}$ -Zusatz ergaben nach etwa ein bis zwei Wochen farblose Kristalle in Form von Stäbchen. Ihre Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse ergab ein hexagonales Kristallsystem, aus dem die Raumgruppe  $P\bar{3}$  ermittelt werden konnte. Allerdings bereitet die Verfeinerung der asymmetrischen Einheit Schwierigkeiten, da sie von Fehlordnung zahlreicher Lösemittelmoleküle aber auch von Natriumionen geprägt ist. Das Komplexanion aus  $\text{Hhedp}$  und Eisen-Kation ist in Abbildung 4-1 dargestellt.



**Abbildung 4-1:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\text{Hhedp})_3]^{10-}$  (A, links) und POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\text{Hhedp})_3]^{10-}$  (A, rechts) mit intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.

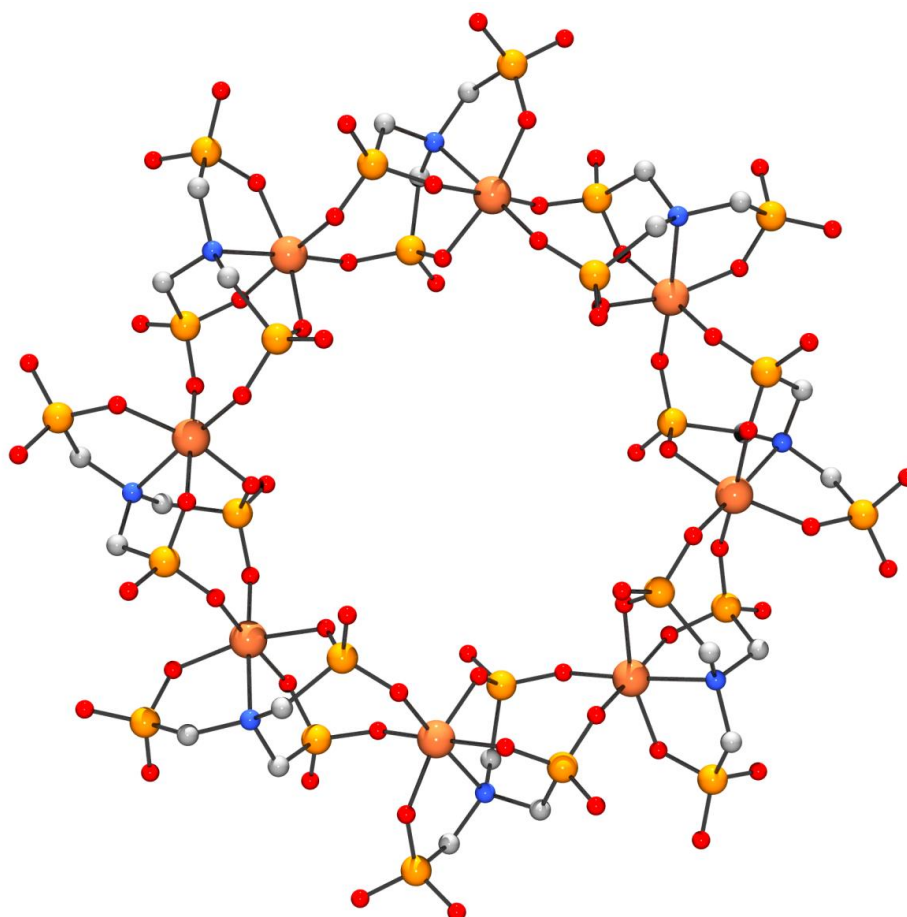
Obwohl der Ligand im Unterschuss eingesetzt wurde, ist ein von drei  $\text{hedp}$ -Molekülen oktaedrisch koordiniertes Eisen-Zentrum zu erkennen. Die Phosphonsäuregruppen sind, wie beabsichtigt, jeweils zweifach deprotoniert und binden mit einem Sauerstoffatom an das Metallkation und mit dem anderen an ein Natrium-Ion. Die Hydroxyl-Gruppe bildet zum koordinierenden Phosphonat-Sauerstoffatom eines benachbarten  $\text{Hhedp}$ -Liganden eine Wasserstoffbrückenbindung aus, die das Oktaeder zusätzlich begünstigt. Analog hierzu verhält sich auch  $\text{Ni}^{2+}$  als Zentralatom bei gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung der wässrigen Reaktionslösung. Die beiden Molekülstrukturen können als isomorph angesehen werden. Auch die beiden Volumina der Elementarzellen –

2463 Å<sup>3</sup> bei Eisen(II) und 2448 Å<sup>3</sup> im Falle von Nickel(II) – sind miteinander vergleichbar. Allerdings deuten die Bindungsabstände Fe–O1 mit 2,000(4) Å und Fe–O2 1,987(4) Å im Falle des Eisens auf ein Fe<sup>3+</sup>-Kation als Zentralatom hin, was jedoch zur Anzahl an Natrium-Gegenionen im Widerspruch steht, denn gemäß der Raumgruppe *P*–3 gehört das Eisen-Zentrum zu einem Drittel zur asymmetrischen Einheit, ebenso, wie auch ein Na<sup>+</sup>-Kation. Damit ergibt sich jedoch, ausschließlich für den Fall, dass ein Fe<sup>2+</sup>-Zentrum vorliegt, zusammen mit Zweidrittel der Ladung des Eisen-Ions und einem Drittel des auf der dreizähligen Achse befindlichen Natrium-Ions eine Gesamtladung von +1, die mit drei weiteren vollbesetzten Natrium-Kationen der vierfach negativen Ladung eines Hhedp-Liganden entgegenwirkt. H. TIAN und M.-J. ZHENG beschreiben für ihre hydrothermal hergestellten Verbindungen mit hedp und Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> sowie Zn<sup>2+</sup> ähnliche, oktaedrische Molekülstrukturen. Sie setzen neben Wasser auch Dimethylformamid (DMF) als Lösemittel ein, das sich durch die Reaktionstemperatur von 80 °C und den daraus folgenden hohen Druck zu Dimethylamin und Trimethylamin zersetzt. Diese beiden wiederum fungieren als Base und können die H<sub>5</sub>hedp-Liganden deprotonieren, sodass schließlich ein oktaedrischer Komplex entsteht. Dabei wird das Zentralmetall wieder von drei H<sub>3</sub>hedp-Molekülen als zweizählige Chelatliganden gebunden, die nicht koordinierenden Sauerstoffatome sind in diesem Fall jedoch protoniert und bilden zu einem benachbarten Oktaeder eine Wasserstoffbrückenbindung aus, wodurch ein zweidimensionales Netzwerk entsteht.<sup>[82]</sup> Diese Neigung der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, einkernige Komplexe zu bilden ist für Nitrosylverbindungen mit Eisen(II) und hedp zwar von Vorteil, die bidentate Eigenschaft, und damit die Ausbildung nahezu gleichmäßiger Oktaeder, jedoch von großem Nachteil. Aus diesem Grund wurden Polyphosphonate, bei denen die Phosphonsäure-Gruppen über ein Aminstickstoffatom miteinander verbunden sind, als mögliche Co-Liganden, mit dem Ziel Nitrosyleisen-Komplexe zu erhalten, näher untersucht. Die Ähnlichkeit dieser Aminmethylenphosphonsäuren zu Molekülen wie Nitrilotriessigsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure, die sich bereits als Liganden in {FeNO}<sup>7</sup>-Komplexen bewährt haben, sprechen für die Möglichkeit stabile Fe–NO-Addukte zu gewinnen. Kinetische Lösungsuntersuchungen unterstützen die Vermutung. Sie geben unter Annahme des Gleichgewichts



für die Nitrilotris(methylenphosphonsäure) als Ligand L eine Konstante  $K_{\text{NO}}$  von  $1,4 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$  an. Für die Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) beträgt der Wert  $1,3 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ . Die wässrigen Lösungen der Mutterkomplexe ohne Stickstoffmonoxid sind dagegen äußerst oxidationsempfindlich. Im Falle von ntmp bedeutet dies, dass bei Kontakt mit Sauerstoff das Eisen(II)-

Zentralmetall innerhalb von einer Minute zu Eisen(III) oxidiert wird. Analog verhält sich auch der Eisen(II)-Komplex mit edtmp.<sup>[115]</sup> Besonders unter basischen Bedingungen lässt sich dies im Experiment beobachten. Eine wässrige Reaktionslösung aus ntmp und  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen verfärbt sich innerhalb kürzester Zeit von blass grün oder farblos zu intensiv bräunlich gelb, sobald Sauerstoff in die Lösung eingeführt wird, sei es durch Zugabe von nicht entgastem Wasser oder durch Abzug der Schutzgasatmosphäre aus dem Reaktionskolben. Allgemein wurde in einer Reihe von Versuchen festgestellt, dass, je basischer die Lösung aus Phosphonsäure und Eisen(II)-salz ist, desto anfälliger die bereits gelösten Komplexspezies gegenüber Oxidationsprozessen sind. Dagegen sind die entsprechenden Nitrosylkomplexe unter Luftatmosphäre beständiger. Dies erleichtert eine Analysemöglichkeit mittels Schwingungs- und Absorptionsspektroskopie und dies wiederum ist durchaus von Vorteil, nicht zuletzt, da sich die Kristallisation und die damit einhergehende Charakterisierung von  $\{\text{FeNO}\}^7$ -Verbindungen mit Aminmethylenphosphonsäuren durch Röntgenstrukturanalyse als schwierig erweisen. In Diffusionsexperimenten mit Aceton oder Ethanol als Antisolvens wurden sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Stickstoffmonoxid meist ölige Rückstände erhalten, die im Falle der Mutterkomplexe hellgrün und mit NO intensiv dunkelgrün bis schwarz waren. Das Einengen der Reaktionslösungen mittels eines Trockenmittels wie Kaliumhydroxid ergab glasartige Feststoffe in den entsprechenden Farben. Bei Glyphosat und Iminobis(methylenphosphonsäure) als sekundäre Amine entstanden braune oder rötlich braune Niederschläge mit gelbem Überstand, die auf eine Oxidation des Zentralmetalls hindeuten. Übereinstimmend dazu sind auch die zugehörigen IR-, Raman- und IR-Spektren. Bei Versuchen mit ntmp und edtmp jedoch konnten Kristalle beobachtet und isoliert werden. Die Nitrilotris(methylenphosphonsäure) bildet in Eisen(II)-Lösungen sowohl mit als auch ohne NO farblose Stäbchen, die polarisiertes Licht zwar auslöschen, aber als kristallographische, meroedrische Zwillinge oder Mehrlinge röntgenographisch schlecht zu erfassen sind, sodass eine Bestimmung der Molekülstruktur erschwert ist. Dennoch konnte aus einigen Experimenten das aus ntmp und Eisen-Ionen resultierende Komplexanion neben Fehlordnung von Lösemittelmolekülen und Natrium-Kationen soweit ermittelt werden, dass eine schematische Darstellung des Moleküls Abbildung 4-2 gezeigt werden kann.



**Abbildung 4-2:** POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{Fe}_8(\text{ntmp})_8]^{24-}$  (**B**).

Hierbei handelt es sich um einen Ring, der aus acht Eisen-Zentren und acht ntmp-Liganden besteht. Je zwei Phosphonsäure-Gruppen eines ntmp-Moleküls wirken als Brücken zwischen zwei Metallkationen, die dritte ragt aus dem Ring heraus und ermöglicht Bindungen mit Alkalimetall-Gegenionen. Wie im Falle von hedp weist ein mittlerer Fe–O-Bindungsabstand von etwa 2,0 Å auf  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen als Zentralatome hin, die auf eine vorhergehende Oxidation durch NO oder Luftsauerstoff zurückzuführen sind. Die Verbindung ist röhrenartig aufgebaut, bei dem sich hydratisierte Alkalimetall-Kationen und Komplexanion abwechselnd hintereinander aufreihen. Diese Art von Molekülen ist in der Literatur bekannt und wird für den Fall von  $\text{Fe}^{3+}$  als Zentralmetall als ein sogenanntes „ferric wheel“ bezeichnet.<sup>[159,160]</sup> Vor allem Hydroxyethylamine, wie das zur Nitrilotris(methylenphosphonsäure) derivative Triethanolamin oder *N,N*-Bis(hydroxyethyl)glycin, sind hierfür geeignet und können mit Eisen(III) sechs- sowie achtkernige Komplexverbindungen als molekulare Cluster bilden.<sup>[161]</sup> Im Gegensatz zu solchen vergleichsweise niederkernigen Koordinationsoligomeren zeigt edtmp mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen die Tendenz polymere Strukturen zu bilden. Dies zeigt sich an der Molekülstruktur von **7**, bei der eine Phosphonsäure-



Gruppe eines edtmp-Liganden an ein benachbartes Eisen-Zentrum bindet. Sowohl die mittlere Fe–O-Bindungslänge von 2,0 Å als auch die zehn Natrium-Kationen, die als Gegenionen in der Struktur identifiziert werden konnten, deuten auf die Dreiwertigkeit der beiden Eisen-Zentren. Ein möglicher Hintergrund für die Oxidation der  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen wird durch die hohe Oxidationsempfindlichkeit von Phosphonato-ferrat(II)-Komplexen begründet, die bereits anhand von kinetischen Lösungsuntersuchungen dargelegt worden sind.<sup>[115]</sup> Die Herausforderung, Einkristalle von Koordinationsverbindungen mit Eisen(II) und Aminmethylenphosphonsäuren aus Lösungen unter alkalischen Bedingungen zu gewinnen, ist in vielfacher Hinsicht besonders groß. Zum einen neigen Phosphonsäuren, wie in Kapitel 1.1. veranschaulicht, als Brückenliganden durch Koordination mehrerer Metallzentren zu polymeren Strukturen. Die Besetzung aller Bindungsstellen eines oktaedrischen Komplexes durch Sauerstoffatome einer Phosphonsäure verhindert weiteren Liganden, wie Stickstoffmonoxid, die Koordination und damit die Bildung von Phosphatonitrosylferraten im Kristallverband. Darüber hinaus weisen Phosphonat-Eisen(II)-Spezies vor allem im Basischen eine gute Löslichkeit in polaren Lösemitteln auf, weshalb auch unter Einengen der Reaktionslösungen mittels Trockenmittel bevorzugt ölige Phasen bis hin zu glasartigen Feststoffen entstehen. Schließlich spielt auch der pH-Wert der Lösungen eine bedeutende Rolle. So sind Eisen(II)-Salz und Phosphonsäure im Säuren zwar stabil bezüglich Oxidation, jedoch liefern Kristallisationsversuche mit und ohne Stickstoffmonoxid unter diesen Bedingungen ausschließlich weiße, amorphe Feststoffe mit blass grün gefärbter Mutterlauge als Ergebnis, die infolge der schlechten Löslichkeit der Phosphonsäuren selbst auf diese zurückzuführen sind. Auch die Beimischung höher geladener oder größerer Gegenionen, die durch Phosphonate nicht koordiniert werden können, wie beispielsweise das Bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium- (PPN-) oder das Hexaammincobalt(3+)-Kation, erleichtern die Kristallisation von Phosphonato-ferraten sowohl mit als auch ohne NO nicht, denn auf diese Weise wurde die Molekülstruktur von **8** erhalten, in der nach Zugabe von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  zur Reaktionslösung ein zweifach positiv geladenes Cobalt-Ion, das ein ntmp-Ligand bindet, ersichtlich ist. Das zusätzliche Ammonium-Kation unterstreicht die Labilität des  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Ions unter redoxaktiven Bedingungen, zumal es aus eben dieser Verbindung stammt. Die zeitgleiche Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  wird bereits an der rötlich braunen Färbung der Reaktionslösung noch vor Zugabe von Stickstoffmonoxid erkennbar. Der Einsatz von PPN-Triflat, PPN(OTf), mit dem Ziel, die Größe von Kation und Komplexanion anzugleichen, ergibt letztendlich farblose, kristalline Blöcke von PPN-Triflat. Ein weiteres Argument, das die schwierigen Kristallisationsmöglichkeiten von Phosphonato- sowie Phosphatonitrosylferraten stützt, wird aus Lösungsuntersuchungen mithilfe von Titrationen klar.

### 4.3. Titration von Aminmethylenphosphonsäuren

Die alkalimetrische Titration von Aminmethylenphosphonsäuren wurde in zwei Schritten durchgeführt. Im ersten wurde der reine Ligand mit Natriumhydroxid titriert, um aus den Daten die entsprechenden  $pK_a$ -Werte für die jeweiligen Protolysestufen zu ermitteln. Der zweite Schritt beinhaltet als Unterschied zum ersten lediglich die Anwesenheit von Eisensulfat-Heptahydrat in der Phosphonsäure-Lösung. Mit den zuvor errechneten Säurestärken konnte so eine Verteilung verschiedener Komplexspezies von Aminmethylenphosphonsäuren mit Eisen(II)-Kationen sowie zugehörige Bruttobeständigkeitskonstanten aufgestellt und bestimmt werden. Für die reinen Liganden gilt es zu berücksichtigen, dass, insbesondere die Phosphonsäuren,  $H_6ntmp$  oder  $H_4pmida$ , bei niedrigen pH-Werten sich nicht vollständig in Wasser lösen, weshalb die Datenpunkte der Titration nicht in die Auswertung einbezogen wurden. Hintergrund hierfür ist die aus einer schlechten Löslichkeit oder einer Niederschlagsbildung resultierende Abweichung der Konzentration des Liganden im Lösemittel, deren Genauigkeit jedoch für die Berechnung der Protolyse- sowie im zweiten Schritt der Komplexspezies eine Voraussetzung ist. Ferner haben auch Titrationsdaten im stark Basischen, ab einem pH-Wert von etwa 11, wenig Aussagekraft. Dies liegt darin begründet, dass ein Überschuss an Natrium-Kationen durch Basenzugabe und Elektrolyt vom Titrierautomaten TITRANDO als  $H^+$ -Ionen registriert und somit ein niedrigerer pH-Wert gemessen wird als der in Lösung tatsächlich vorherrschende. Für die Phosphonsäuren konnten Säurestärken gemessen werden, die sich mit Literaturwerten gut in Einklang bringen lassen. Nitrilotris(methylenphosphonsäure) bildet aufgrund des basischen Amin-Stickstoffatoms ein inneres Salz. Dabei liegt eine der drei Phosphonsäure-Gruppen bereits einfach deprotoniert vor, während das Stickstoffatom ein zusätzliches Proton bindet. Bei Zugabe von Base können die noch vollprotonierten Phosphonsäuren jeweils leicht ein Proton abgeben, weshalb die Dissoziationskonstanten zunächst mit 1,49 und 1,81 nur langsam steigen. Mit dem  $pK_{a3}$ -Wert erfolgt ein erster sprunghafter Anstieg um 2,61 zu 4,42, denn eine der drei Phosphonsäuren wird hierbei vollständig deprotoniert. Mit der Abgabe der letzten Protonen der Phosphonsäuren nehmen entsprechend auch die  $pK_a$ -Werte schneller zu als zu Beginn der Titration. Dies wird aus der Differenz zwischen dem  $pK_{a3}$ - und  $pK_{a4}$ -Wert sowie dem  $pK_{a4}$ - und  $pK_{a5}$ -Wert von durchschnittlich 1,14 ersichtlich. Die Deprotonierung des Ammonium-Stickstoffatoms erweist sich mit einer Dissoziationskonstante von 12,98 zum Schluss am schwierigsten und erfordert von der starken Base NaOH einen Überschuss in wässriger Lösung. Doch nicht nur für reine Aminmethylenphosphonsäuren, aber auch für die entsprechenden Mischverbindungen aus Carboxyl- und Phosphonomethylgruppen, wie  $H_5bpmg$  oder  $H_4pmida$ , lassen sich aus den  $pK_a$ -Werten die zugehörigen Dissoziationsschemata zuordnen. Wie zuvor die Nitrilotris(methylen-

phosphonsäure) liegt auch H<sub>4</sub>pmida in wässriger Lösung als inneres Salz vor. Dabei ist die Phosphonsäure einfach deprotoniert und das Stickstoffatom bindet wieder ein Proton. Bei Zugabe von Natriumhydroxid als Base wird in einem ersten Schritt die erste Essigsäure-Gruppe deprotoniert, denn das Hydrogenphosphonat-Anion weist in der Regel eine höhere Basizität auf als das Acetat. In einem weiteren Protolyseschritt gibt die zweite Essigsäurefunktion das Proton ab, bevor mit einem pK<sub>a3</sub>-Wert von 5,28 die Phosphonsäure vollständig deprotoniert wird. Der letzte Wert der Dissoziationskonstanten von 9,86 spiegelt das Gleichgewicht zwischen dem Amin- und dem Ammoniumstickstoffatom und damit die hohe Basizität des Amins wieder. Damit kann aus diesen Informationen das in Abbildung 4-4 dargestellte Dissoziationsschema für H<sub>4</sub>pmida gefolgert werden.

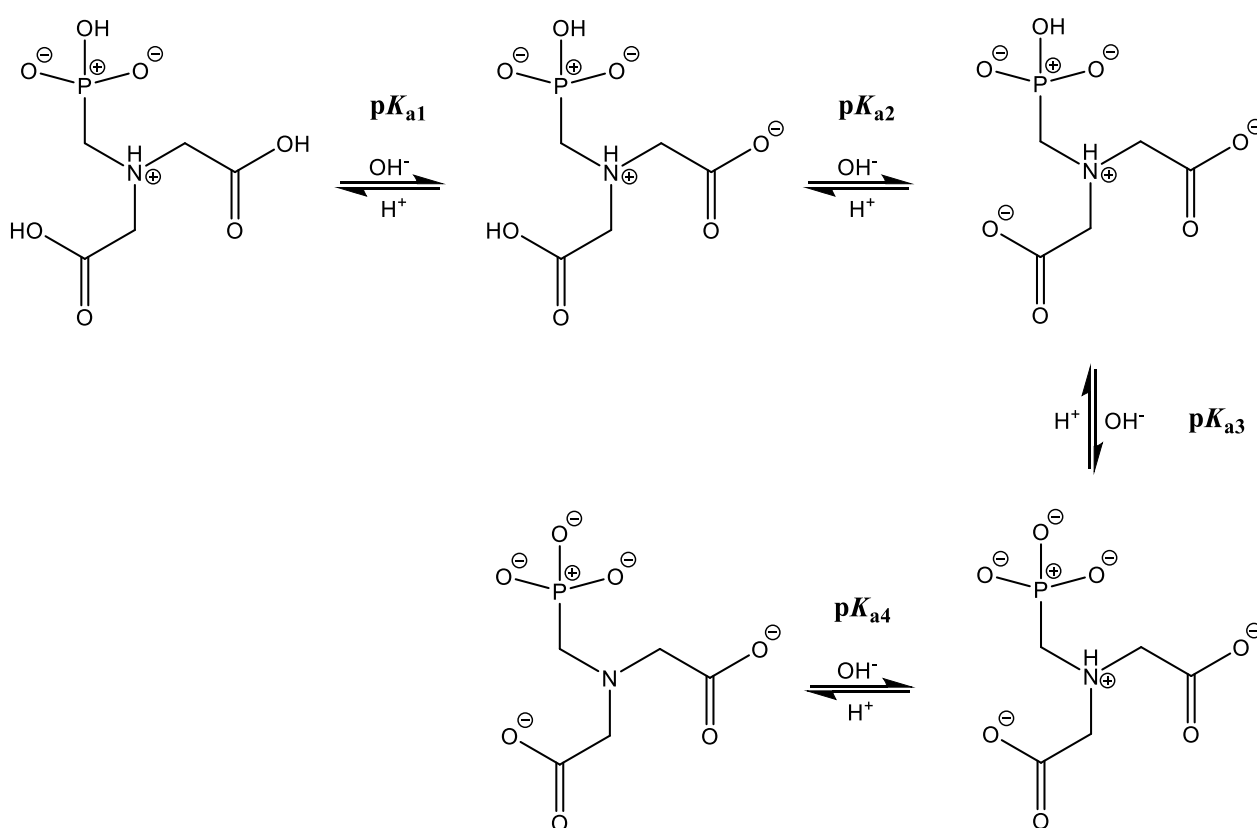
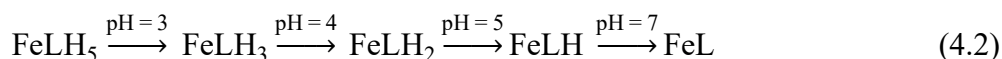


Abbildung 4-3: Dissoziationsschema von H<sub>4</sub>pmida in wässriger Lösung.

Daneben, dass die Dissoziationskonstanten mit den Protolysenstufen im Einklang stehen, sind diese auch mit Literaturwerten gut vergleichbar. Obwohl diese je nach Publikation erheblich schwanken können, zumal andere Elektrolyte in unterschiedlichen Konzentrationen zur Regulierung der Ionenstärke eingesetzt wurden und andere Reaktionstemperaturen während der alkalometrischen

Titrationen gegeben waren, lassen sich die in dieser Arbeit ermittelten  $pK_a$ -Werte mit Literaturergebnissen trotz Abweichungen der Säurekonzentrationen im Sauren und stark Alkalischen in Beziehung bringen. Löslichkeitsprobleme erschweren jedoch nicht nur die Titration von reinen Aminmethylenphosphonsäuren, sondern auch die Messungen in Anwesenheit von Eisen(II)-sulfat in der Reaktionslösung. Hier kann es insbesondere im Basischen bei hohen pH-Werten zu Niederschlägen und zur damit verbundenen Bildung von Suspensionen kommen. Dazu zählen schwer lösliche Eisen(II)-Komplexe mit Phosphonaten, aber auch Hydroxido-Spezies solcher Koordinationsverbindungen bis hin zu Eisen(II)-Hydroxid, das als dunkelgrüner Feststoff aus der Lösung ausfällt. Aus den zuvor genannten Gründen können Titrationsergebnisse mit zusätzlichen  $Fe^{2+}$ -Ionen in der Probenlösung sowohl im stark Sauren als auch im extrem Alkalischen ab einem pH-Wert von etwa 11 zur Auswertung zwar nicht mehr berücksichtigt werden, dennoch ergab sich im pH-Bereich zwischen 2 und 11 ein geeigneter Bereich, um ein pH-abhängiges Koordinationsverhalten von Aminmethylenphosphonsäuren an Eisen(II) als Zentralmetall zu untersuchen. Dabei konnten für  $H_6ntmp$  als Ligand aus der in Kapitel 3.2.1.3. aufgeführten Speziesverteilung die gemäß Gleichung (4.2) gezeigten Verbindungen



als wichtige Komponenten identifiziert werden. Bereits der einfach deprotonierte Ligand bindet an das Zentralatom. Mit zunehmender Basenkonzentration wird das  $ntmp$  weiter protolysiert, bis nur noch das sechsfach negativ geladene Säureanion das Eisen(II) koordiniert. Das Kristallisationsexperiment unter solch neutralen bis schwach alkalischen Bedingungen ergab den bereits eingangs gezeigten ringförmigen Komplex in Form von  $Fe_8L_8$ , das, unter Vereinfachung, auch als die Spezies  $FeL$  angesehen werden kann. Darüber hinaus belegt auch die Molekülstruktur von **8** mit Cobalt(II) als Zentralmetall, dass bei pH-Werten zwischen 8 und 9 das  $ntmp$ -Molekül vollständig deprotoniert ist. Der Vergleich von berechneten Beständigkeitskonstanten der aufgeführten Komplexspezies mit  $ntmp$  als Ligand mit äquivalenten Literaturdaten liefert zusätzlich eine Bestätigung. Hierzu analog verhalten sich auch die Phosphonomethyliminodiessigsäure  $H_4pmida$  und  $N,N$ -Bis(phosphonomethyl)glycin  $H_5Glyphosin$ . Obwohl  $H_8edtmp$  im Gegensatz zu  $H_6ntmp$ , das mit  $FeL$  von über 90% eine deutliche Hauptspezies zeigt, keine Hauptkomponenten aufweist, konnte anhand von Kristallisationsexperimenten die Molekülstruktur von **7** aufgeklärt werden, die selbst auch in die Speziesverteilung (Abbildung 3-39) eingegliedert werden kann. Da die Reaktionslösung einen pH-Wert zwischen 8 und 9 aufwies, konnte zunächst vermutet werden, dass die erhaltenen Einkristalle der Komplexverbindung  $Fe_2L_2H$ , konkret für die Spezies

$[Fe_2(Hedtmp)(edtmp)]^{11-}$ , zuzuordnen waren. Tatsächlich jedoch ergab die Röntgenstruktur-

analyse einen zweikernigen Komplex mit zwei edtmp-Molekülen als Liganden, von denen beide vollständig deprotoniert waren. Die Farbe des untersuchten Kristalls sowie mittlere Fe–O-Bindungsabstände von etwa 2,0 Å bestätigen die Oxidation der Fe<sup>2+</sup>-Kationen zu Fe<sup>3+</sup>, sodass statt einer Eisen(II)- eine Eisen(III)-Spezies [Fe<sub>2</sub>(edtmp)<sub>2</sub>]<sup>10-</sup> entstanden war, deren Zusammensetzung allerdings durchaus von Fe<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H abgeleitet werden kann. Damit deuten auch die Verbindung Fe<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, gefolgert aus einer Spezies mit nur etwa 40% Anteil in wässriger Lösung, sowie die zahlreichen Gleichgewichte zwischen vielen einzelnen Komponenten, die selbst nicht mehr als im Mittel 60% Anteil in der Lösung erreichen, auf die Schwierigkeit Komplexe mit edtmp und Eisen-Ionen zu kristallisieren hin. Obwohl H<sub>8</sub>edtmp als weit verbreiteter Chelatligand gilt, konnten zur Einordnung der in dieser Arbeit gemessenen Beständigkeitskonstanten von Komplexspezies in wässriger Lösung in bereits veröffentlichte Messergebnisse keine adäquaten Datensätze gefunden werden, ebenso wenig auch für die Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure).

Allgemein kann als Zusammenhang zwischen H<sub>4</sub>pmida, H<sub>5</sub>bpmg und H<sub>6</sub>ntmp festgehalten werden, dass, je mehr Methylenphosphonsäuregruppen das Aminstickstoffatom bindet, umso mehr verschiebt sich die Hauptspezies FeL in den basischen Bereich. Bildet H<sub>4</sub>pmida diese Komponente bevorzugt bei neutralen Bedingungen mit pH-Werten von 6 bis 8, so erstreckt sich der pH-Bereich für FeL bei H<sub>5</sub>bpmg zwischen 7 und 10 und bei H<sub>6</sub>ntmp zwischen 8 und 12. Gleichzeitig verschwinden Hydroxido-Verbindungen aus den Speziesverteilungen, die für H<sub>4</sub>pmida und H<sub>5</sub>bpmg im stark Alkalischen in Form von einkernigen Hydroxido-Komplexen FeLH<sub>-1</sub> wahrnehmbar sind und bei H<sub>6</sub>ntmp bereits völlig fehlen. Ähnlich verhalten sich auch die sekundären Aminmethylenphosphonsäuren H<sub>3</sub>pmg und H<sub>4</sub>ibmp. Im Gegensatz hierzu zeigen H<sub>8</sub>edtmp und H<sub>10</sub>dtmp ein komplexes System aus Gleichgewichten aus verschiedenen Komplexspezies, die sich überwiegend in den Protonierungsgraden der koordinierenden Liganden unterscheiden und eine mögliche Erklärung dafür liefern, weshalb keine Einkristalle von Koordinationsverbindungen mit diesen Liganden aus wässriger Lösung erhalten werden. Doch insbesondere bei den Vertretern der Monoaminmethylenphosphonaten, wie ntmp, bpmg oder pmida, die über einen großen pH-Bereich hinweg in wässriger Lösung einen einkernigen Komplex mit einem vollständig deprotonierten Ligandmolekül FeL als Hauptspezies mit weit über 90% von allen Komponenten bilden, bleibt diese Frage weiterhin unbeantwortet. Als mögliche Hintergründe hierfür erscheinen unter anderem die hohe Neigung zur Bildung von Koordinationspolymeren von Phosphonaten, wie am Beispiel von **B** ersichtlich, und die damit verbundenen Gleichgewichte zwischen Monomer, Oligomer und Polymer, die die Schließung eines geordneten Kristallverbands verhindern. Dies wirkt sich auch auf entsprechende Nitrosylferrat(II)-Komplexe mit Aminmethylenphosphonaten aus, die in wässrigen Lösungen über Raman-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten.

#### 4.4. Raman-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie an $\{\text{FeNO}\}^7$ -Komplexen mit Aminmethylenphosphonsäuren

Die Darstellung sowie Stabilität von Komplexen aus Aminmethylenphosphonsäuren,  $\text{Fe}^{2+}$ -Kation als Zentralmetall sowie Stickstoffmonoxid in wässriger Lösung konnten mithilfe von schwingungs- und absorptionsspektroskopischen Methoden untersucht und bestätigt werden. Hierfür wurde bei der IR-Spektroskopie die N–O-Streckschwingung je nach Ligand im Bereich von  $1730\text{ cm}^{-1}$  bis  $1780\text{ cm}^{-1}$  als Beleg für die  $\{\text{FeNO}\}^7$ -Komplexe herausgestellt, denn ausschließlich durch das Lösemittel  $\text{H}_2\text{O}$  koordiniertes Eisen(II), das Hexaaquaeisen(2+)-Kation, bildet mit NO das aus der Ringprobe zum Nitrat-Nachweis bekannte Chromophor, das selbst eine Schwingungsbande bei etwa  $1810\text{ cm}^{-1}$  ergibt.<sup>[115]</sup> Gleichzeitig konnte durch das Fehlen dieser charakteristischen IR-Banden bei Experimenten ohne NO-Gaseinleitung oder ohne Zentralmetall in der Probenlösung untermauert werden, dass Aminmethylenphosphonsäuren mit Eisen(II)-Ionen imstande sind mit Stickstoffmonoxid in wässriger Lösung zu Nitrosyleisen-Komplexen zu reagieren. Auch die Raman-Spektroskopie stützt diese Beobachtung, zumal hier eine scharf ausgeprägte Schwingungsbande zwischen  $460\text{ cm}^{-1}$  und  $490\text{ cm}^{-1}$  ausschließlich bei Anwesenheit von  $\text{Fe}^{2+}$ -Kation, Aminmethylenphosphonsäure und NO in der wässrigen Reaktionslösung erkennbar ist. Diese kann einer Fe–N-Schwingung zugeordnet werden.<sup>[158]</sup> Ramanspektroskopische Messungen am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) zeigen am Beispiel der Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) zusätzlich, dass die Schwingungsbande um  $470\text{ cm}^{-1}$  nur im Falle der Probenlösung aus edtmp, Eisen(II)-Salz sowie NO erscheint, nicht aber ohne Stickstoffmonoxid. Ergänzende UV/Vis-spektroskopische Analysen weisen die bei Amincarboxylato-Liganden beschriebenen Absorptionsbanden bei etwa  $440\text{ nm}$  bis  $450\text{ nm}$  für einen *LMCT*- und zwischen  $570\text{ nm}$  und  $600\text{ nm}$  für einen d-d-Übergang auf.<sup>[115]</sup> Während ntmp, Glyphosin, pmida, edtmp, edbmp oder dtpmp als Hilfsliganden in  $\{\text{FeNO}\}^7$ -Komplexen sowohl unter Argon- als auch Luft-sauerstoffatmosphäre für einige Minuten Stabilität zeigen, können für Glyphosat und ibmp weder schwingungs- noch absorptionsspektroskopisch die Bildung von entsprechenden Nitrosyleisen-Verbindungen nachgewiesen werden. Selbst bei Aufbewahrung der Reaktionslösungen unter Stickstoffmonoxid ändern diese ihre Farbe von dunkelgrün bis schwarz nach rötlich-gelb bis braun. Das wiederum deutet auf eine Oxidation des Eisen(II)-Zentrums zu Eisen(III) hin und kann in IR-, Raman- sowie UV/Vis-Spektren veranschaulicht werden.

#### 4.5. Amincarboxylate und Aminalkohole als Liganden

H<sub>3</sub>bicin ergab mit Eisen(II)-sulfat und Natriumhydroxid die erwartete Molekülstruktur **5**. Damit konnte die bereits in den 1970er Jahren durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen vermutete Molekülstruktur für einen Eisen(II)-Komplex mit *N,N*-Bis(hydroxyethyl)glycin bestätigt werden.<sup>[162]</sup> Das Einleiten von NO in eine Reaktionslösung aus Eisen(II)-Salz, H<sub>3</sub>bicin und einem Äquivalent Base ergibt keine Nitrosylferrat(II)-Verbindungen, was auch im Einklang mit einem Vergleich mit edta als Co-Ligand steht.<sup>[163]</sup> Auch die Koordination spricht gegen eine Möglichkeit der Bindung von NO, da im Gegensatz zu edta zwei H<sub>3</sub>bicin-Liganden an das Zentralmetall binden. Anders dagegen verhält sich *N,N'*-Tetrakis(hydroxyethyl)ethylendiamin, das im Wässrigen selbst als Base wirkt, in Gegenwart von Stickstoffmonoxid. Die erhaltene zwölkernige Komplexverbindung **6** deutet auf eine Oxidation der eingesetzten Eisen(II)-Kationen hin, zumal auch mit Eisen(III)-Salzen und theed als Edukte ähnliche Molekülstrukturen aus Einkristallen beschrieben werden.<sup>[164]</sup>

## 5. Zusammenfassung

Den Beginn dieser Arbeit setzte die Fragestellung, ob auch mit Polyphosphaten die Synthese ebensolcher Komplexe mit  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen gelingen kann, wie sie bereits mit vergleichbaren Polycarboxylaten wie dem Ethylendiamintetraacetat in der Literatur bekannt sind. Hierfür wurde zunächst das pentabasische Natriumtriphosphat,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , mit einem Eisen(II)-Salz umgesetzt und Kristalle von  $\text{Na}_3\text{FeP}_3\text{O}_{10}$  (**1**) erhalten, einem oktaedrischen Komplex, bei dem das Triphosphat-Anion  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  dreifach, facial an das Eisen(II)-Zentrum koordiniert. Die restlichen drei Bindungsstellen werden durch Aqua-Liganden besetzt. Drei Natrium-Kationen gleichen die Ladung des Komplex-Anions aus. Im Gegensatz zu Carbonsäuren oder Polyalkoholen ist die entsprechende Triphosphorsäure in wässrigen Lösungen kaum existent, bedingt durch eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit und einer daraus resultierenden Zersetzung zu Monophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , sodass die Entstehung von Komplexen aus Eisen(II)-Kationen und Triphosphat in unterschiedlichen Protonierungsgraden, wie etwa  $\text{NaFeH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ , nicht beobachtet wurde. Bereits unter leicht sauren Bedingungen reagiert die Triphosphorsäure mit  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in Anwesenheit von wenig Natrium-Kationen zu  $\text{Na}_3\text{FeP}_3\text{O}_{10}$ . Im weiteren Vergleich bildet das Triphosphat entgegen zu Polycarboxylato-Liganden keine stabilen Nitrosyl-Komplexe mit Eisen(II). Anders hierzu verhalten sich Phosphon- sowie Polyphosphonsäuren, die aufgrund der starken P–C-Bindung nicht hydrolysieren. Während einfache Diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure ( $\text{H}_5\text{hedp}$ ), mit Eisen-Salzen reguläre oktaedrische Komplexe (**A**), jedoch keine entsprechenden Nitrosyl-Verbindungen bilden, zeigen Aminmethylenphosphonsäuren im Vergleich mit Amincarbonsäuren diesbezüglich ähnliche Eigenschaften. Vertreter dieser Ligandklasse sind die Nitrilotris(methylenphosphonsäure) ( $\text{H}_6\text{ntmp}$ ), die Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) ( $\text{H}_8\text{edtmp}$ ), die Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure) ( $\text{H}_{10}\text{dtpmp}$ ), die Iminobis(methylenphosphonsäure) ( $\text{H}_4\text{ibmp}$ ) und die Ethylendiamin-*N,N*-bis(methylenphosphonsäure) ( $\text{H}_4\text{edbmp}$ , **2**) sowie Phosphono-Carboxyl-Mischverbindungen, wie das *N,N*-Bis(phosphonomethyl)glycin ( $\text{H}_5\text{bpmg}$ , Glyphosin), die *N*-Phosphonomethyliminodiessigsäure ( $\text{H}_4\text{pmda}$ ) und das *N*-Phosphonomethylglycin ( $\text{H}_3\text{pmg}$ , Glyphosat). Bis auf  $\text{H}_4\text{ibmp}$  und  $\text{H}_3\text{Glyphosat}$  liefern sie in Wasser nahezu luftstabile Nitrosylferrat(II)-Komplex-Lösungen, die mittels Infrarot-, Raman- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert werden können. Sowohl im IR-Spektrum, zwischen  $1730\text{ cm}^{-1}$  und  $1780\text{ cm}^{-1}$ , als auch im Raman-Spektrum, im Bereich



von  $460\text{ cm}^{-1}$  bis  $490\text{ cm}^{-1}$ , sind Schwingungsbanden erkennbar, die auf einen Nitrosyl-Liganden zurückzuführen sind. Auch die UV/Vis-Spektren weisen die schon bei Fe–NO-Komplexen mit Amincarboxylaten, wie edta oder nta, beschriebenen Absorptionsbanden von *LMCT*- sowie d-d-Elektronenübergängen auf. Die Kristallisation von Aminmethylenphosphonato-Komplexen mit und ohne NO am Eisen(II)-Zentralmetall erweist sich jedoch als erschwert. Sowohl durch Eindiffusion von Antisolvenzien wie Aceton oder Diethylether in verschiedene Lösemittel wie Wasser, Methanol, Dichlormethan und Tetrahydrofuran, ergeben hochviskose, ölige Phasen. Aus dem Einengen von Reaktionslösungen entstehen erstarrte Öle oder glasartige Feststoffe. Auch der Einsatz verschiedener Kationen aus Basen, wie Lithiumhydroxid, Cäsiumhydroxid, Ammoniak, Triethylamin oder Benzyltrimethylammoniumhydroxid, tragen zur Kristallisation nicht bei, ebenso auch Hilfsliganden, wie 2,2'-Bipyridin oder Hilfskationen Hexaammincobalt(3+)chlorid  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ . Letzteres zersetzt sich im Basischen und ergibt in Anwesenheit von  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen als Reduktionsmittel und  $\text{H}_6\text{ntmp}$  als Ligand Kristalle von **3**. Mit  $\text{H}_8\text{edtmp}$  und Eisen-Ionen konnten ohne Stickstoffmonoxid Kristalle isoliert und röntgenographisch analysiert werden. Die Zusammensetzung der erhaltenen Molekülstruktur von **4** bestätigt nur bedingt das Ergebnis der alkalimetrischen Untersuchung von  $\text{H}_8\text{edtmp}$  in Wasser durch Titration mit Natriumhydroxid mit und ohne Eisen(II)-Salz in der Lösung. Die erhaltene Molekülstruktur weist zwei vollständig deprotonierte edtmp-Liganden auf, die verbrückt zwei Eisen-Zentren koordinieren. Diesen kann aufgrund von Eisen-Sauerstoff-Bindungsabständen vielmehr eine Drei- als eine Zweiwertigkeit zugeordnet werden. Damit entspricht diese Verbindung einer Komplexspezies von  $\text{Fe}_2\text{L}_2$ , die sich allerdings von der aus der Speziesverteilung erwarteten Komponente  $\text{Fe}_2\text{L}_2\text{H}$  ableiten lässt. Im Gegensatz zu  $\text{H}_6\text{ntmp}$ ,  $\text{H}_5\text{bpmg}$  und  $\text{H}_4\text{pmida}$ , die im leicht Alkalischen eine deutliche Hauptspezies  $\text{FeL}$  besitzen, stehen bei  $\text{H}_8\text{edtmp}$  und  $\text{H}_{10}\text{dtpmp}$  viele einzelne Komplexspezies miteinander im Gleichgewicht. Aus Titrationskurven konnten ohne Eisen(II)-Zugabe die Dissoziationskonstanten für die jeweiligen Phosphonsäuren ermittelt und mit  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen die Bruttobeständigkeitskonstanten der einzelnen Eisen(II)-Komplexe in Lösung bestimmt werden. Der hohe Bereitschaftsgrad von Phosphonsäuren insbesondere mit Eisen(II)- oder Eisen(III)-Ionen Oligomere oder Polymere zu erzeugen, lässt sich auch an  $\text{H}_6\text{ntmp}$  feststellen, das mit Eisen-Ionen einen ringförmigen, achtkernigen Komplex bildet. Im Gegensatz dazu neigen Amincarbonsäuren, wie die Ethylendiamin-*N,N'*-diessigsäure (edda), vielmehr zu einkernigen Koordinationsverbindungen. Dies zeigt sich an der Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\text{edda})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**5**), deren Nitrosylferrat(II)-Derivat bereits in der Literatur beschrieben ist.<sup>[128]</sup> *N,N*-Bis(hydroxyethyl)glycin ( $\text{H}_3\text{bicin}$ ) dagegen bindet dreifach an das Eisen(II)-Zentrum, sodass zwei  $\text{H}_2\text{bicin}$ -Einheiten mit einem  $\text{Fe}^{2+}$ -Kation einen oktaedrischen Komplex formen (**6**), bei dem NO das Metall nicht mehr koordinieren kann. Folglich kommt auch  $\text{H}_3\text{bicin}$  nicht als Co-Ligand für einen Nitrosyl-Komplex

in Frage. Obwohl mit H<sub>4</sub>edta als Ligand die Molekülstruktur der zugehörigen Nitrosylferrat(II)-Verbindung bekannt ist,<sup>[128]</sup> ergibt *N,N'*-Tetrakis(hydroxyethyl)ethyldiamin (theed) nach Zufuhr von Stickstoffmonoxid zur Reaktionslösung einen zwölkernigen Komplex aus Eisen(III)-Kationen, Oxido- und Hydroxido-Brückenliganden sowie theed- und Sulfat-Anionen (7). Auch wenn das Metallsalz als Eisen(II)-sulfat eingesetzt worden war, wurden die Fe<sup>2+</sup>-Kationen durch NO, das als nicht-unschuldiger Ligand redoxaktiv ist, oxidiert. Bezogen auf die zu Beginn dieses Kapitels gestellte Frage lässt sich abschließend festhalten, dass mit Triphosphat als Polyphosphat ein Komplex mit Fe<sup>2+</sup> als Zentralmetall hergestellt, die Umsetzung einer Reaktionslösung aus Triphosphat und Eisen(II)-Salz mit NO jedoch nicht zu einer möglichen Zielverbindung Na<sub>3</sub>[Fe(P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO)] führte. Zur Vermeidung von Hydrolyse wurden Polyphosphate durch Polyphosphonate ersetzt, von denen besonders tertiäre Aminmethylenphosphonsäuren, wie H<sub>6</sub>ntmp oder H<sub>8</sub>edtmp, sowie vergleichbare Phosphono-Carboxyl-Mischverbindungen mit Eisen(II)-Salzen und NO nahezu luftstabile Nitro-sylferrat(II)-Komplexe liefern. Ihre Kristallisation allerdings gestaltet sich schwierig, nicht zuletzt aufgrund einer starken Neigung von Phosphonsäuren zur Bildung von Koordinationspolymeren und -oligomeren. Deshalb beschränkte sich die Untersuchung der Koordinationschemie von Fe<sup>2+</sup>, NO und Aminmethylenphosphonsäuren als Co-Liganden in dieser Arbeit lediglich auf die wässrigen Komplex-Lösungen mithilfe von Schwingungs- und Absorptionsspektroskopie sowie alkalimetrische Titration.

## 6. Experimenteller Teil

### 6. 1. Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechniken

Alle Versuche, sofern nicht anders beschrieben oder vermerkt, wurden unter Intergasatmosphäre (Argon) mithilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Hierfür wurden zunächst alle Glasgeräte zwei bis dreimal unter Feinvakuum von etwa  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mbar sekuriert. Zwischen jedem Evakuierungsschritt wurde das Gefäß mit Schutzgas gefüllt. Edukte und Lösemittel wurden unter Argon-gegenstrom eingewogen und in den Reaktionskolben eingeführt.

### 6. 2. Apparatur zur Einleitung von NO in Reaktionssysteme

Die Herstellung der Nitrosyleisen-Verbindungen erfolgte über eine in Abbildung 4-1 schematisch dargestellte Apparatur.

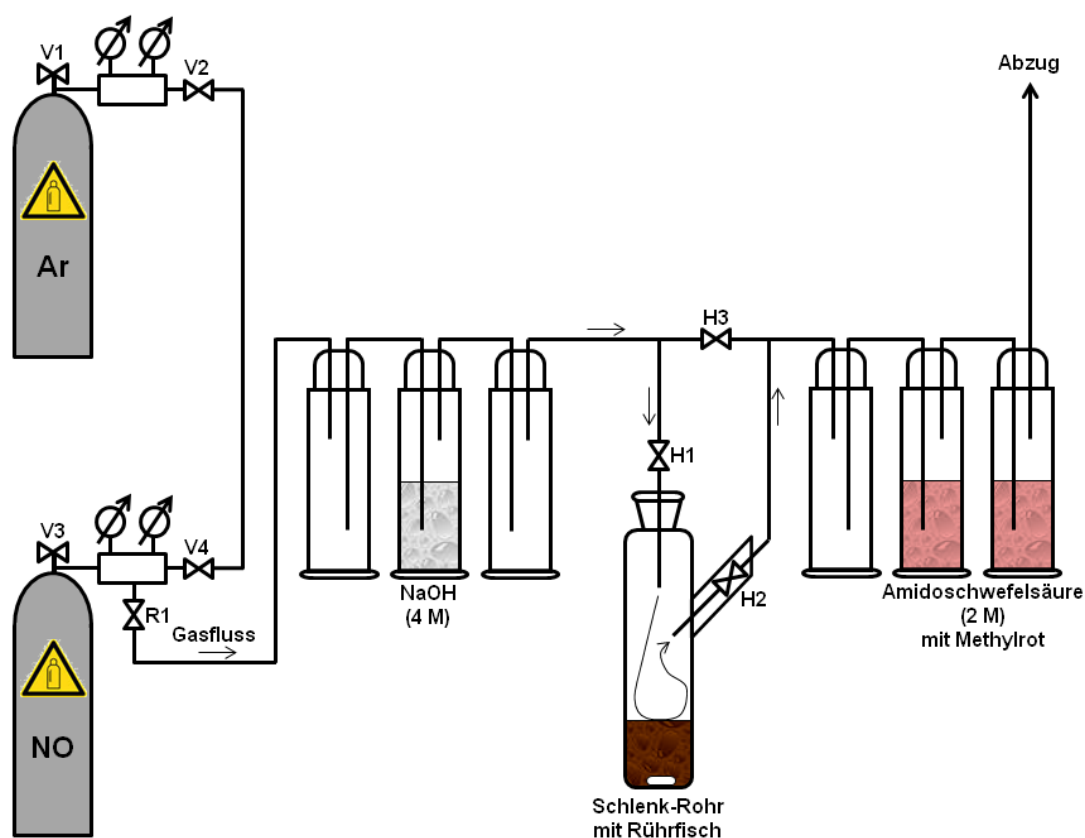


Abbildung 6-1: Apparatur zum Einleiten von NO in die Gasatmosphäre von Reaktionslösungen.

V1 und V3 bezeichnen Ventile, die die jeweiligen Gasflaschen, Argon und Stickstoffmonoxid, öffnen und schließen. V2 und V4 sind zusätzlich geschaltete Ventile, mit deren Hilfe der Argonstrom gesteuert werden kann. Das Reduzierventil R1 lässt als Schraubventil eine Feinregelung der Gasströme zu. Über die Hähne H1 bis H3 kann festgelegt werden, über welchen Weg der Gasstrom geleitet wird, entweder über H3 am Reaktionsgefäß vorbei direkt in die Amidoschwefelsäurelösungen oder durch das Schlenk-Rohr und somit in die Atmosphäre über der Reaktionslösung. Sowohl Argon als auch NO werden durch Waschflaschen geleitet, wobei die leeren der Sicherheit dienen, sollten Flüssigkeiten in die Leitungsschläuche gelangen. Eine 4 M NaOH-Lösung sorgt für die Disproportionierung von Stickstoffdioxid zu Natriumnitrit und Natriumnitrat, die 2 M Amidoschwefelsäurelösungen reduziert nicht abreagiertes NO zu Stickstoff.

In den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen wurde die Apparatur zunächst mit Argon gespült, indem durch R1 für etwa 10 bis 15 Minuten ein konstanter Argonstrom eingestellt wurde. Noch während des Argonstroms wurden im Anschluss die Hähne H1 und H2 geöffnet und H3 geschlossen, um H1 und H2 auf eine mögliche Verstopfung zu überprüfen und einen konstanten Gasfluss durch das Reaktionsgefäß zu gewährleisten. Danach wurde durch Schließen von R1 und V4 der Argonstrom eingestellt und durch Öffnen von V3 die NO-Gasflasche geöffnet. Mithilfe von R1 wurde erneut ein konstanter Gasstrom von etwa 3 bis 4 Blasen pro Sekunde eingerichtet. In allen Experimenten wurde NO für etwa 10 Minuten durch den Gasraum des Schlenk-Rohres über der Reaktionslösung geleitet. Dabei wurde die Lösung kräftig gerührt, um die Löslichkeit von NO zu erleichtern. Als Abschluss der Gaseinleitung wurde H3 geöffnet, H1 sowie H2 wurden geschlossen, damit der NO-Strom aufrecht erhalten blieb, aber die Reaktionslösung unter NO-Atmosphäre aufbewahrt werden konnte. Die NO-Gasflasche wurde über V3 verschlossen und der Argonstrom durch Öffnen von V4 und R1 wieder eingerichtet und die Apparatur für etwa 15 Minuten mit dem Inertgas gespült, um Reste von NO aus den Leitungen zu entfernen.

### 6.3. Titrationsen

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Titrationsen erfolgten mithilfe des Titrierautomaten *Titrande 809* der Firma *Metrohm AG*.

Vor jedem Experiment wurden in einem Vierhalsrundkolben etwa 1,5 mol der zu titrierenden Säure in 180 mL einer wässrigen NaClO<sub>4</sub>-Lösung gegeben und für etwa zwei Minuten mittels Argonstrom entgast. Das Kaliumperchlorat diente als Elektrolyt der pH-Wert-Messung. Bei

Titrationen in Gegenwart von 1,5 mol  $\text{FeSO}_4$  wurde das Reaktionsgefäß vor Herstellung der Probenlösung zusätzlich evakuiert und mit Argon als Schutzgas gefüllt. Im Anschluss wurde die Säurelösung im Vierhalsrundkolben mithilfe eines Kryostaten auf eine Temperatur von 25 °C erwärmt und konstant gehalten sowie durch einen Stickstoffstrom nochmals für etwa 15 Minuten entgast. Glaszylinder der Dosiereinheit sowie Dosierschlauch waren mit dem Titer, die pH-Elektrode war mit destilliertem Wasser gespült worden, bevor sie in den Vierhalsrundkolben eingeführt wurden. Titriert wurde mit einer 0,5 M Natriumhydroxid-Lösung. Während der Titration wurde der Stickstoffstrom über die Oberfläche der Lösung geleitet, um eine Verfälschung durch gelöstes  $\text{CO}_2$  aus der Luft zu vermeiden. Vor jeder Zugabe von 0,1 mL NaOH wurde 30 s gewartet. Nach Erreichen eines pH-Wertes von etwa 11 wurde die Titration automatisch oder manuell beendet. Die Auswertung der Titrationsdaten wurde mit Hilfe des Softwarepaketes HYPERQUAD durchgeführt. Die Visualisierung der Titrationskurven sowie der daraus errechneten Speziesverteilungen wurde mittels des Computerprogramms *ORIGIN 6.0* angefertigt. Niedrige  $\sigma$ -Werte sind ein Maß für die Güte der Auswertung der Titrationen.

#### 6.4. Analytische Methoden

##### *Infrarot-Spektroskopie:*

IR-Spektren wurden mit einem *Jasco FT/IR-460 Plus*-Spektrometer mit ATR-Einheit aufgenommen. Vor jeder Probenmessung wurde ein Background-Spektrum gemessen, um Hintergrundsignale der Umgebung vom Probenspektrum zu subtrahieren.

##### *UV/Vis-Spektroskopie:*

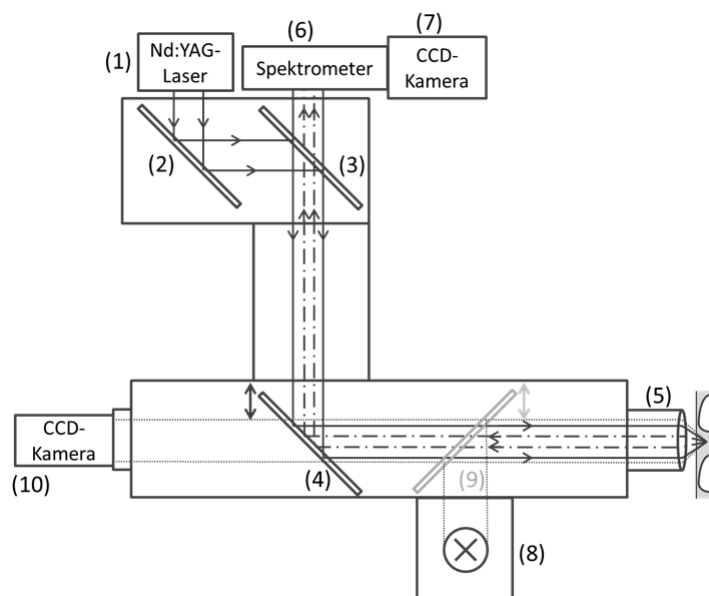
Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich des Lichts wurden mit einem *Cary 50 Conc UV-Visible-Spectrophotometer* angefertigt. Hierzu wurde Quarzglasküvette zunächst mit dem verwendeten Lösemittel gefüllt und vom reinen Lösemittel ein Spektrum aufgenommen. Im Anschluss wurde die Probenlösung gemessen und vom erhaltenen UV/Vis-Spektrum das Lösemittelspektrum subtrahiert.

##### *Raman-Spektroskopie:*

Die Aufnahme von Raman-Spektren erfolgte an einem *Bruker® MultiRAMII* Spektrometer in Verbindung mit einem OPUS 6.5-Software im Arbeitskreis von Prof. A. Kornath. Dieses Gerät arbeitete mit einem Nd:YAG-Kristall als Lichtquelle und einem Laser mit einer Wellenlänge von

1064 nm. Für jedes Spektrum wurden 50 oder 100 Scans bei einer Laserleistung von 500 mW oder 1000 mW gemessen.

Raman-Spektroskopische Untersuchungen, die am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) durchgeführt wurden, bedienten sich jeweils einem Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einem Argon-Ionen-Laser mit einer Wellenlänge von 488 nm als Lichtquelle. Der experimentelle Aufbau für den Fall des Festkörper-Lasers ist in Abbildung 5-2 schematisch dargestellt.



**Abbildung 6-2:** Aufbau für gepulste Laser-Raman-Spektroskopie mit einer Laserwellenlänge von 532 nm.

Der von der Lichtquelle (1) ausgehende Laserstrahl wurde über eine Freistrahloptik mit mehreren dielektrischen und dichroitischen Spiegeln (2, 3 und 4) und über ein Mikroskop mit einem 40X-Objektiv von LEICA (5) in die Kapillare eingekoppelt, in der sich die Probelösung befand. Die Deckglaskorrektur wurde auf 0,25 mm eingestellt. Der Abstand zwischen Objektiv und Fokus betrug etwa 4 mm. Das gestreute Raman-Licht, das eine andere Wellenlänge besaß, wurde über denselben Lichtweg zurückgeleitet, bis es schließlich am dichroitischen Spiegel (3) vom anregenden Lichtstrahl getrennt wurde. Zur Verbesserung der Auflösung wurde ein konfokaler Aufbau eingerichtet, bei dem der Innendurchmesser des Lichtleiters als Blende diente. Ersetzt man Spiegel (4) durch Spiegel (9) kann der Aufbau mithilfe der CCD-Kamera (10) sowie der Lichtquelle (8) als Lichtmikroskop genutzt werden.

*NMR-Spektroskopie:*

Kernmagnetische Resonanzspektroskopie wurde auf *JeolECX* NMR-Spektrometern mit einer Messfrequenz von 270 MHz und 400 MHz für  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ausgeführt. Hierzu wurden die Proben in Deuteriumoxid oder in deuteriertem Methanol gelöst. Die Auswertung erfolgte mithilfe des Programms *MestReNova*.

*Elementaranalytik:*

CHNS-Analysen wurden in einem mikroanalytischen Labor auf einem *Haereus Elementar Vario EL*-Gerät durchgeführt. Die Untersuchung von Proben auf Halogenidgehalt erfolgte auf dem Gerät *Metrohm Titroprocessor 686*.

*Röntgenstrukturanalyse:*

Röntgenographische Analysen von Einkristallen erfolgten an einem Drehanoden-Diffraktometer von *Bruker*<sup>®</sup> *D8 Venture* sowie von *Oxford Excalibur* mit  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung. Die Temperaturregelung erfolgte mittels Stickstoffkühlung. Die Lösung der Strukturen wurde mit direkten Methoden mit Hilfe der Softwarepakete *SHELX-97* und *PLATON* durchgeführt. Bei der Strukturverfeinerung wurden Differenz-Fourier-Rechnungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen die Differenz der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren ( $F_o^2 - F_c^2$ ) angewandt. Für die angegebenen Gütefaktoren gelten dabei folgende Beziehungen:

$$R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (6.1)$$

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum ||F_o^2| - |F_c^2||}{\sum |F_o^2|} \quad (6.2)$$

$$\omega R(F^2) = \sqrt{\frac{\sum \omega (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum \omega (F_o^2)^2}} \quad (6.3)$$

$$S = \sqrt{\sum \frac{\omega(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{\text{hkl}} - N_{\text{Parameter}}}} \quad (6.4)$$

$S$  stellt als Maßstab für die Güte der Verfeinerung den *goodness of fit* dar. Die Wichtungsfaktoren  $\omega$  und  $P$  sind definiert als:

$$\omega = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.02P)^2} \quad (6.5)$$

$$P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3} \quad (6.6)$$

Die Werte für die Parameter  $x$  und  $y$  wurden gemäß SHELXL-97 so gewählt, dass die Varianz von  $\omega(F_o^2 - F_c^2)$  über verschiedene, bezüglich ihrer Intensität geordnete Reflexgruppen möglichst gering ist.

Der Koeffizient  $U_{\text{eq}}$  ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors über Gleichung 5.7 festgelegt.

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \left( \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \right) \quad (6.7)$$

Der Wert von “shift/error<sub>max</sub>” gibt die maximale Parameterverschiebung dividiert durch die Standardabweichung im letzten Verfeinerungszyklus an. Die maximale Restdichte ist der Wert für die maximale Restelektronendichte nach dem letzten Verfeinerungszyklus.

## 6.5. Verwendete Chemikalien

In den durchgeführten Experimenten wurden die in Tabelle 5-1 zusammengefassten Chemikalien eingesetzt. Eingesetzte Lösemittel wurden vor ihrer Verwendung, wie unter 5.1. beschrieben, entgast. Reagenzien, die nicht über einen kommerziellen Hersteller bezogen wurden, wurden vor dem Versuch durch NMR-Spektroskopie auf Zustand und Reinheit überprüft, um unerwünschte Nebenreaktionen von möglichen Hydrolyse- oder Zerfallsprodukten zu vermeiden.



**Tabelle 6-1:** Eingesetzte Reagenzien und Lösemittel.

Verbindung	Spezifikation	Hersteller
Metallsalze:		
Eisen(II)-Sulfat-Heptahydrat	$\geq 98\%$	AppliChem / Sigma Aldrich
Eisen(II)-Perchlorat-Tetrahydrat	98%	Sigma Aldrich
Natriumperchlorat-Monohydrat	laboratory reagent grade	Fisher Scientific
Kaliumhydrogenphthalat	$\geq 99,5\%$	Sigma Aldrich
Tris(ethylendiamin)chrom(III)sulfat	$\geq 99\%$	Sigma Aldrich
Hexaammincobalttrichlorid	99%	Fluka
Liganden:		
Natriumtriphosphat (pentabasisch)	99%	Sigma Aldrich
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	65% in Wasser	Sigma Aldrich
Ethylendiamin- <i>N,N'</i> -tetrakis(methylenphosphonsäure)	-	Prof. G. HÄGELE
Nitrilotris(methylenphosphonsäure)	$\geq 97\%$	Sigma Aldrich
Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure)	50% in Wasser pure	Sigma Aldrich Giovanni Bozetto S. p. A.
<i>N,N'</i> -Bis(phosphonomethyl)glycin	$\geq 98\%$	Sigma Aldrich
<i>N</i> -Phosphonomethylglycin	96%	Sigma Aldrich
<i>N</i> -Phosphonomethyliminodiessigsäure	95%	Sigma Aldrich
Nitrilotrisessigsäure	$\geq 99\%$	Fluka
Ethylendiamin- <i>N,N'</i> -tetraessigsäure	$\geq 99\%$	Fluka
Iminobis(methylenphosphonsäure)	97%	Sigma Aldrich
Ethylendiaminbis(methylenphosphonsäure)	-	Prof. G. HÄGELE
Ethylendiamin- <i>N,N'</i> -diessigsäure	$\geq 98\%$	Sigma Aldrich
<i>N,N</i> -Bis(hydroxyethyl)glycin	$\geq 99\%$	Fluka
<i>N,N'</i> -Tetrakis(hydroxyethyl)ethylendiamin	technisch	Sigma Aldrich

**Tabelle 6-1** (Fortsetzung): Eingesetzte Reagenzien und Lösemittel.

Verbindung	Spezifikation	Hersteller
Basen:		
Natriumhydroxid	≥ 98%	Fluka
Ammoniak	25% in Wasser	-
Triethylamin	≥ 99%	Riedel de Haen
Benzyltrimethylammoniumhydroxid	40% in Wasser	Sigma Aldrich
Benzyltrimethylammoniummethoxid	40% in Methanol	Sigma Aldrich
Bariumhydroxid-Monohydrat	≥ 98%	Fluka
Lithiumhydroxid	≥ 99%	Fluka
Kaliumhydroxid	p. A.	AppliChem
Cäsiumhydroxid-Hydrat	≥ 99,5%	Sigma Aldrich
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	98%	Fluka
N-Methylimidazol	≥ 99%	Sigma Aldrich
Cholinhydroxid	46%	Sigma Aldrich
Sonstige Reagenzien / Lösemittel:		
Trifluormethansulfonsäure	99%	a.b.c.r.
Stickstoffmonoxid	99,5%	Air Liquide
Argon	≥ 99,999 mol%	Air Liquide
Amberlite-IR 120	-	Merck
Eisen-Pulver	98%	Grüssing GmbH
Entionisiertes Wasser	-	Hausanlage
Aceton	-	-
Methanol	≥ 99,5%	Sigma Aldrich
Ethanol	-	-
Diethylether	DAB	-
Acetonitril	≥ 98%	Merck / Acros
Cyclohexan	-	-
2,2'-Bipyridin	97%	Sigma Aldrich
Bis(triphenylphosphoranylidene)- ammoniumchlorid	97%	Lancaster

## 6.6. Darstellung von methanolischem Eisentriflat: $\text{Fe}(\text{OTf})_2 \cdot 4 \text{ MeOH}$

Die Synthese erfolgte nach Vorschrift von HAGEN.<sup>[165]</sup>

In einem mit Schutzgas gefülltem Dreihalsrundkolben wurde Eisenpulver (5,58 g; 0,10 mol; 1 Äq) in Methanol (100 mL) vorgelegt. Unter Kühlung wurde Trifluormethansulfonsäure (20 mL, 0,21 mol; 2 Äq) zugetropft und die Reaktionsmischung für etwa 2 h gerührt. Anschließend wurde unter Rückfluss auf 60 °C erhitzt, bis die Gasentwicklung weitestgehend beendet war. Danach wurde die leicht graue Suspension über Kieselgur filtriert, das blass grüne Filtrat über Vakuum eingengt und für etwa 12 h bei –25 °C aufbewahrt. Der gebildete Niederschlag wurde schließlich unter Schutzgas filtriert und mit Diethylether gewaschen. Dabei wurde das Produkt in Form eines weißen Pulvers (3,36 g; 8,0 mmol) mit einer Ausbeute von 8,03% erhalten.

*Elementaranalytik* [%] gef. (ber.): C 14,38 (14,94); H 3,480 (3,345); S 13,91 (13,30)

## 6.7. Darstellung von Eisentriflat in Acetonitril: $\text{Fe}(\text{OTf})_2 \cdot 4 \text{ MeCN}$

Die Synthese erfolgte nach Vorschrift von HAGEN.<sup>[165]</sup>

Die Darstellung von Eisentriflat in Acetonitril wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen und in mit denselben Syntheseschritten durchgeführt wie im Falle des unter Kapitel 6.6. beschriebenen methanolischen Produkts. Erhalten wurde ein blass gelbliches Pulver (4,02 g; 7,8 mmol) mit einer Ausbeute von 7,77%.

*Elementaranalytik* [%] gef. (ber.): N 9,140 (10,82); C 21,02 (23,17); H 2,890 (2,335); S 15,29 (12,38)

## 6.8. Darstellung von PPN-Triflat: $(\text{PPN})\text{OTf}$

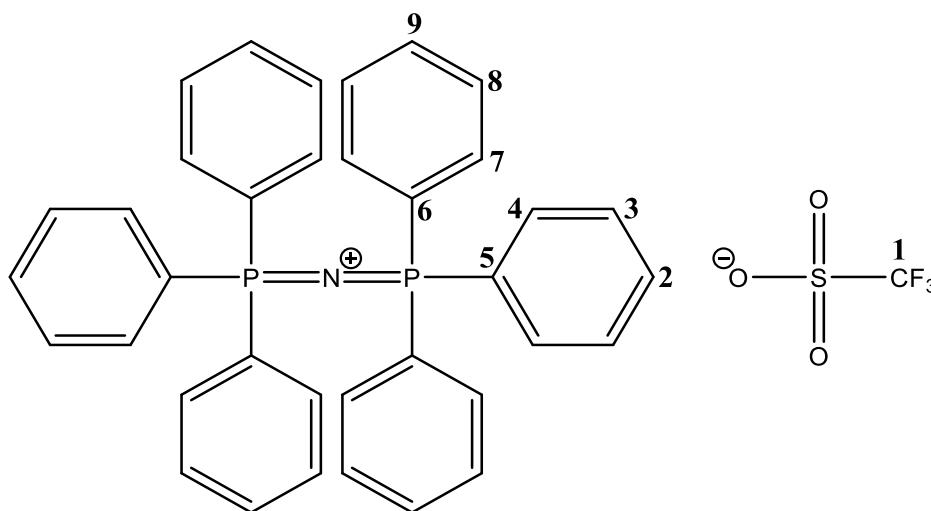
Die Synthese erfolgte analog zur Vorschrift von MARTINSEN.<sup>[166]</sup>

Zunächst wurde Natriumtriflat hergestellt, indem Trifluormethansulfonsäure (6,78 g; 45 mmol; 1 Äq) und Natriumhydroxid (1,81 g; 45 mmol; 1 Äq) in Wasser gelöst und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt wurden. Anschließend wurde das Lösemittel über Vakuum entfernt und das erhaltene Produkt getrocknet. Es wurde Natriumtriflat-Monohydrat (7,94 g; 41 mmol) in Form eines weißen Pulvers mit einer Ausbeute von 92% erhalten.

*Elementaranalytik* [%] gef. (ber.): C 6,150 (6,310); H 1,110 (1,061); S 18,75 (16,87)

Natriumtriflat Monohydrat (1,10 g; 5,8 mmol; 1 Äq) wurde in 34 mL Acetonitril gelöst. Bei der Zugabe von Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid (3,34 g; 5,8 mmol; 1 Äq) bildete sich ein weißer Niederschlag. Dieser wurde filtriert und über Vakuum getrocknet. Es wurde (PPN)OTf (3,24 g; 4,7 mmol) in Form eines weißen Pulvers mit einer Ausbeute von 81% erhalten.

Elementaranalytik [%] gef. (ber.): C 64,60 (64,60); H 4,560 (4,400); N 2,070 (2,040); S 4,640 (4,660)



$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ; 270,17 MHz)  $\delta$  [ppm] = 7,59–7,69 (*m*)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ; 67,93 MHz)  $\delta$  [ppm] = 127,9; 129,5; 130,7; 133,5 (**C2–C9**); 134,9 (**C1**)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ; 254,21 MHz)  $\delta$  [ppm] = –79,97

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ; 109,37 MHz)  $\delta$  [ppm] = 21,66

## 6.9. Experimente mit Triphosphat

Umsetzungen des Triphosphat-Anions mit Eisen(II)-Salzen fanden sowohl im Basischen als auch im Sauren, bei niedrigen pH-Werten von etwa drei statt. Hierfür wurde das kommerziell erhältliche, pentabasische Natriumtriphosphat  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  in die entsprechende Triphosphorsäure überführt.

### 6.9.1. Darstellung von Triphosphorsäure

Triphosphorsäure,  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , wurde auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt.

Als erste Möglichkeit wurde pentabasisches Natriumtriphosphat (3,00 g; 8,2 mmol) in 25 mL destilliertem Wasser gelöst und im Anschluss mit 200 mL Wasser über eine Säule, gefüllt mit Amberlite-IR 120, einem stark sauren Ionentauscher, geleitet. Die Fraktion der Triphosphorsäure wurde über pH-Wert detektiert und von übrigem Lösemittel abgetrennt. Die wässrige Lösung des Produkts wurde schließlich auf ein Volumen von etwa 8,2 mL eingengt. Es entstand eine blass gelbe, viskose Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{H}_2\text{O}$ ; 109,37 MHz)  $\delta$  [ppm] =  $-23,2$  ( $t$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 20$  Hz);  $-10,5$  ( $d$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 20$  Hz)

Als zweite Methode wurde pentabasisches Natriumtriphosphat (1,00 g; 2,7 mmol) in 10 mL destilliertem Wasser gelöst und mit Amberlite-IR 120 (2,50 g) versetzt. Das Gemisch wurde für etwa 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtrieren des Ionentauschermaterials entstand eine blass gelbe Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{H}_2\text{O}$ ; 109,37 MHz)  $\delta$  [ppm] =  $-22,2$  ( $t$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 20$  Hz);  $-9,85$  ( $d$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 20$  Hz)

### 6.9.2. Darstellung von $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (**1**)

Eisensulfat-Heptahydrat (0,101 g; 0,36 mmol; 1 Äq) wurde mit pentabasischem Natriumtriphosphat (0,134 g; 0,36 mmol; 1 Äq) in 15 mL destilliertem Wasser gelöst, mit einer wässrigen Lösung von Kaliumhydroxid auf einen pH-Wert von 9 eingestellt und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Eindiffusion von Aceton bildeten sich farblose Kristalle von **1** in Form von Stäbchen.

Für den Syntheseweg im Sauren wurde Eisentriplat mit Acetonitril (0,484 g; 0,93 mmol; 1 Äq) mit 0,4 M Triphosphorsäure (2,3 mL; 0,93 mmol; 1 Äq) in 8 mL destilliertem Wasser gelöst. Natriumhydroxid (0,112 g; 2,8 mmol; 3 Äq) wurde zugegeben und die farblose Lösung unter Argon-Schutzgasatmosphäre aufbewahrt. Nach Eindiffusion von Ethanol wurden farblose Kristalle von **1** in Form von Stäbchen erhalten.

### 6.10. Darstellung von $\text{Na}_{10}[\text{Fe}(\text{Hhedp})_3] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (A)

Methanolhaltiges Eisentriflat (0,291 g; 0,60 mmol; 1 Äq) wurde mit 1-Hydroxyethyliden-1,1-bisphosphonsäure (0,29 mL; 1,2 mmol; 2 Äq) in 10 mL destilliertem Wasser gelöst und anschließend mit Natriumhydroxid (0,193 g; 4,8 mmol; 8 Äq) versetzt, sodass ein pH-Wert der farblosen Lösung von 4 bis 5 eingestellt wurde. Nach Eindiffusion von Aceton wurde **2** in Form farbloser Kristallblöcke erhalten.

### 6.11. Versuche mit Aminmethylenphosphonaten

Experimente mit Aminmethylenphosphonsäuren wurden hauptsächlich in entionisiertem Wasser als Lösemittel durchgeführt. In einzelnen Fällen wurden aprotische Lösemittel, wie Acetonitril oder Tetrahydrofuran, eingesetzt. Für analytische Methoden, wie FT-IR-, Raman- und UV / Vis-Spektroskopie, wurde  $\text{D}_2\text{O}$  benutzt, um die IR-Schwingungsbande der N-O-Streckschwingungen von Nitrosyl-Komplexen sehen zu können. Im Falle von Wasser wäre diese aufgrund der intensiven O-H-Schwingungsbanden nicht erkennbar.

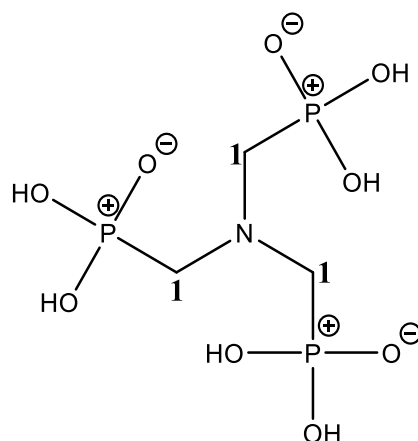
Als Metallsalze wurden Eisen(II)-perchlorat-Tetrahydrat, Eisen(II)-Triflat aus Methanol oder Acetonitril sowie Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat verwendet. Sie wurden zusammen mit dem jeweiligen Liganden – sofern nicht anders angegeben – in einem Verhältnis von 1:1 im schutzgasgefüllten Reaktionsgefäß vorgelegt und anschließend gelöst. Sauerstoffreste in der Reaktionslösung wurden mithilfe eines durch die Lösung durchgeleiteten Argon-Gasstroms entfernt. Die Base wurde im Anschluss je nach eingesetzter Phosphonsäure stöchiometrisch zugegeben und die Mischung für etwa 30 min bei Raumtemperatur gerührt.

Bei Versuchen zu Nitrosylferrat(II)-Komplexen wurde zudem gemäß des in Kapitel 6.2. beschriebenen Verfahrens gasförmiges Stickstoffmonoxid für etwa 10 min über die basische Eisen-Ligand-Lösung geleitet.

Um Kristalle zu gewinnen, wurde die Methode der Eindiffusion eines Antisolvens gewählt. Hierfür wurde meist auf Aceton oder Ethanol zurückgegriffen, in einzelnen Fällen auch auf Cyclohexan. Bei einigen Versuchsansätzen wurde Kaliumhydroxid als Trockenmittel eingesetzt, um Wasser als Lösemittel aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.

### 6.11.1. Versuche mit Nitrilotris(methylenphosphonsäure) [ $\text{H}_6\text{ntmp}$ ]

Wurde Nitrilotris(methylenphosphonsäure) zusammen mit einem Eisen(II)-Salz in Wasser gelöst, bildete sich zunächst eine weiße Suspension. Nach Zugabe der stöchiometrischen Menge an Base löste sich der feine Niederschlag auf und eine blass gelbe bis blass grüne Lösung wurde erhalten. Der pH-Wert der Reaktionslösungen betrug etwa 8 bis 9, in einzelnen Reaktionsansätzen wurde auch ein Wert von 10 gemessen. Bei starkem Basenüberschuss war ein grüner, amorpher Niederschlag mit fahl blauem Überstand zu beobachten, der auf Hydroxido-Spezies von Eisen(II)-ntmp-Komplexen oder auf Eisen(II)-hydroxid zurückzuführen ist. Das Einleiten von gasförmigem NO auf die basische Eisen(II)-ntmp-Lösung ergab etwa drei Minuten nach Öffnen der NO-Gasflasche eine intensiv grüne bis schwarze Lösung. Die Nitrilotris(methylenphosphonsäure)  $\text{H}_6\text{ntmp}$  wurde zur Überprüfung der Reinheit auch NMR-spektroskopisch analysiert:



$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ; 399,78 MHz)  $\delta$  [ppm] = 3,77 (*d*;  $^1J_{\text{HH}} = 12,4$  Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ; 100,53 MHz)  $\delta$  [ppm] = 53,99 (**C1**)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ; 109,37 MHz)  $\delta$  [ppm] = 8,19

Einzelheiten wie Einwaagen, Hilfsliganden und Lösemittel zu einer Vielzahl an Experimenten mit ntmp als Ligand in Eisen(II)-Komplexen mit und ohne Stickstoffmonoxid sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst.

**Tabelle 6-2:** Übersicht der Versuche mit ntmp als Ligand.

Metallsalz	Ligand	Base	NO	Hilfsligand / -kation	Diffusions- / Trockenmittel	Lösemittel	Ergebnis
Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O (0,282 g; 0,86 mmol; 1 Äq)	H <sub>6</sub> ntmp (0,258 g; 0,86 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,203 g; 5,1 mmol; 6 Äq)	-	-	Aceton	Wasser	Grüner, amorpher Feststoff.
Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O (0,250 g; 0,51 mmol; 1 Äq)	H <sub>6</sub> ntmp (0,258 g; 0,86 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,203 g; 5,1 mmol; 6 Äq)	10 min	-	Aceton	Wasser	Schwarze Lösung mit farblosem Feststoff.
Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O (0,262 g; 1,1 mmol; 1 Äq)	H <sub>6</sub> ntmp (0,332 g; 1,1 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,267 g; 6,7 mmol; 6 Äq)	-	-	Ethanol	Wasser	Farblose Kristallnadeln über grüner, ölig Phase.
Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O (0,200 g; 0,61 mmol; 1 Äq)	H <sub>6</sub> ntmp (0,187 g; 0,61 mmol; 1 Äq)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NOH (0,689 g; 3,8 mmol; 6 Äq)	10 min	-	Aceton	Wasser	Schwarze Lösung ohne Niederschlagsbildung.
Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O (0,327 g; 1,0 mmol; 1 Äq)	H <sub>6</sub> ntmp (0,306 g; 1,0 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,242 g; 6,1 mmol; 6 Äq)	10 min	-	Ethanol	Wasser	Farblose Kristallnadeln über schwarzer, ölig Phase.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,348 g; 0,72 mmol; 1 Äq)	H <sub>6</sub> ntmp (0,218 g; 0,72 mmol; 1 Äq)	NH <sub>3</sub> (0,5 mL; 5,4 mmol; 7 Äq)	-	-	Ethanol	Wasser	Blass grüne Kristalle.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,348 g; 0,72 mmol; 1 Äq)	H <sub>6</sub> ntmp (0,218 g; 0,72 mmol; 1 Äq)	NH <sub>3</sub> (0,5 mL; 5,4 mmol; 7 Äq)	10 min	-	Ethanol	Wasser	Blass gelbe Kristallnadeln in schwarzer, ölig Phase.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,270 g; 0,56 mmol; 1 Äq)	H <sub>6</sub> ntmp (0,168 g; 0,56 mmol; 1 Äq)	Et <sub>3</sub> N (0,5 mL; 3,6 mmol; 6 Äq)	10 min	-	Ethanol	Wasser	Schwarze Lösung ohne Niederschlagsbildung.



**Tabelle 6-2** (Fortsetzung): Übersicht der Versuche mit ntmp als Ligand.

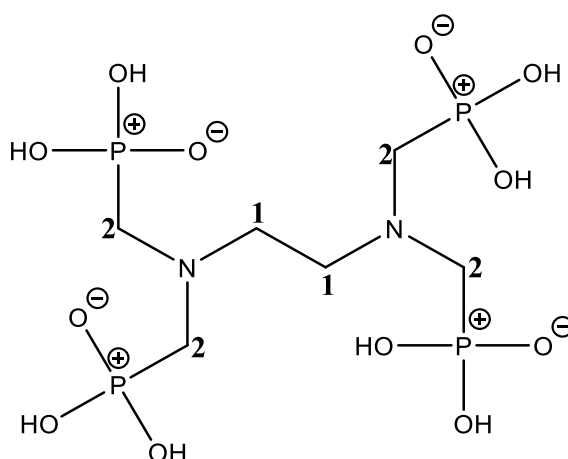
Metallsalz	Ligand	Base	NO	Hilfsligand / -kation	Diffusions- / Trockenmittel	Lösemittel	Ergebnis
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,070 g; 0,15 mmol; 1 Äq)	H <sub>6</sub> ntmp (0,046 g; 0,15 mmol; 1 Äq)	LiOH (0,0211 g; 0,88 mmol; 6 Äq)	10 min	-	-	Wasser	Dunkelgrün bis brauner, amorpher Niederschlag.
FeOTf <sub>2</sub> · 4MeOH (0,228 g; 0,47 mmol; 1 Äq)	H <sub>6</sub> ntmp (0,0707 g; 0,24 mmol; 0,5 Äq)	Et <sub>3</sub> N (0,19 mL; 1,4 mmol; 3 Äq)	-	2;2'-Bipyridin (0,037 g; 0,24 mmol; 0,5 Äq)	Cyclohexan	Acetonitril	Dunkelrote, ölige Flüssigphase.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,277 g; 0,57 mmol; 1 Äq)	H <sub>6</sub> ntmp (0,0859 g; 0,29 mmol; 0,5 Äq)	Et <sub>3</sub> N (0,24 mL; 1,7 mmol; 3 Äq)	10 min	2;2'-Bipyridin (0,037 g; 0,24 mmol; 0,5 Äq)	Cyclohexan	Acetonitril	Schwarze Lösung ohne Niederschlagsbildung.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,252 g; 0,52 mmol; 1 Äq)	H <sub>6</sub> ntmp (0,156 g; 0,52 mmol; 1 Äq)	Et <sub>3</sub> N (0,43 mL; 3,1 mmol; 6 Äq)	10 min	-	Cyclohexan	Acetonitril	Schwarze Lösung ohne Niederschlagsbildung.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,238 g; 0,49 mmol; 1 Äq)	H <sub>6</sub> ntmp (0,148 g; 0,49 mmol; 1 Äq)	Bz(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NOH (1,4 mL; 3,0 mmol; 6 Äq)	10 min	-	Ethanol	Wasser	Schwarze Lösung ohne Niederschlagsbildung.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,170 g; 0,35 mmol; 1 Äq)	H <sub>6</sub> ntmp (0,106 g; 0,35 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,0900 g; 2,3 mmol; 6 Äq)	-	-	KOH	Wasser	Farbloser, glasartiger Feststoff (Nadeln).
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,170 g; 0,35 mmol; 1 Äq)	H <sub>6</sub> ntmp (0,106 g; 0,35 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,0900 g; 2,3 mmol; 6 Äq)	10 min	-	KOH	Wasser	Farblose, glasartige Nadeln mit braunem Feststoff.

**Tabelle 6-2** (Fortsetzung): Übersicht der Versuche mit ntmp als Ligand.

Metallsalz	Ligand	Base	NO	Hilfsligand / -kation	Diffusions- / Trockenmittel	Lösemittel	Ergebnis
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,220 g; 0,46 mmol; 1 Äq)	H <sub>6</sub> ntmp (0,138 g; 0,46 mmol; 1 Äq)	NEt <sub>3</sub> (0,38 mL; 2,8 mmol; 6 Äq)	10 min	PPN(OTf) (1,3 g; 1,8 mmol, 4 Äq)	-	Acetonitril	Schwarze Lösung mit farblosem Niederschlag.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,0570 g; 0,12 mmol; 1 Äq)	H <sub>6</sub> ntmp (0,0350 g; 0,12 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,0280 g; 0,71 mmol; 6 Äq)	10 min	PPN(OTf) (0,330 g; 0,47 mmol, 4 Äq)	-	Wasser	Schwarze Lösung mit farblosem Niederschlag.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,278 g; 1,0 mmol; 1 Äq)	H <sub>6</sub> ntmp (0,299 g; 1,0 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,290 g; 6,0 mmol; 6 Äq)	-	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub> (0,0641 g, 0,24 mmol, 0,25 Äq)	Ethanol	Wasser	Rötlich braunes Öl mit hellem, violetter Überstand.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,278 g; 1,0 mmol; 1 Äq)	H <sub>6</sub> ntmp (0,299 g; 1,0 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,290 g; 6,0 mmol; 6 Äq)	10 min	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub> (0,0641 g, 0,24 mmol, 0,25 Äq)	Ethanol	Wasser	Schwarze, ölige Phase mit farblosen Kristallen von <b>B</b> .
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,386 g; 0,76 mmol; 1 Äq)	H <sub>6</sub> ntmp (0,299 g; 1,0 mmol; 1,3 Äq)	NaOH (0,240 g; 6,0 mmol; 7,9 Äq)	10 min	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub> (0,535 g, 2,0 mmol, 2,6 Äq)	-	Wasser	Dunkelrotbraunes Öl in roter Lösung mit farblosen Nadeln von <b>3</b> .

### 6.11.2. Versuche mit Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) [ $\text{H}_8\text{edtmp}$ ]

Die wässrige Lösung von Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) in Gegenwart eines Eisen(II)-Salzes ergab analog zu  $\text{H}_6\text{ntmp}$  eine weiße Suspension, die sich nur nach längerem Rühren allmählich löste. Durch Hinzufügen der stöchiometrischen Menge einer Base bildete sich eine blass gelbe Lösung mit einem pH-Wert von etwa 9. Weitere Basenzugabe bewirkte das Ausfallen eines grünen, amorphen Niederschlages, der auf Hydroxido-Liganden oder aus Eisen(II)-hydroxid schließen lässt. Das Einleiten von Stickstoffmonoxid auf die blass gelbe Reaktionslösung lieferte etwa zwei bis drei Minuten nach Öffnen der NO-Gasflasche eine intensiv grüne bis schwarze Lösung. Vor der Verwendung als Ligand wurde die Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure)  $\text{H}_8\text{edtmp}$  auch durch NMR-Spektroskopie charakterisiert:



$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ; 399,78 MHz)  $\delta$  [ppm] = 3,60 (*d*;  $^1J_{\text{HH}} = 12,4$  Hz); 3,98 (*s*)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ; 100,53 MHz)  $\delta$  [ppm] = 51,47 (**C1**); 53,02 (**C2**)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ; 109,37 MHz)  $\delta$  [ppm] = 9,36

In Tabelle 6-3 sind Angaben zur Einwaage des Eisen(II)-Salzes, des Liganden und der Base sowie zum verwendeten Lösemittel als Übersicht aufgeführt.

**Tabelle 6-3:** Übersicht der Versuche mit edtmp als Ligand.

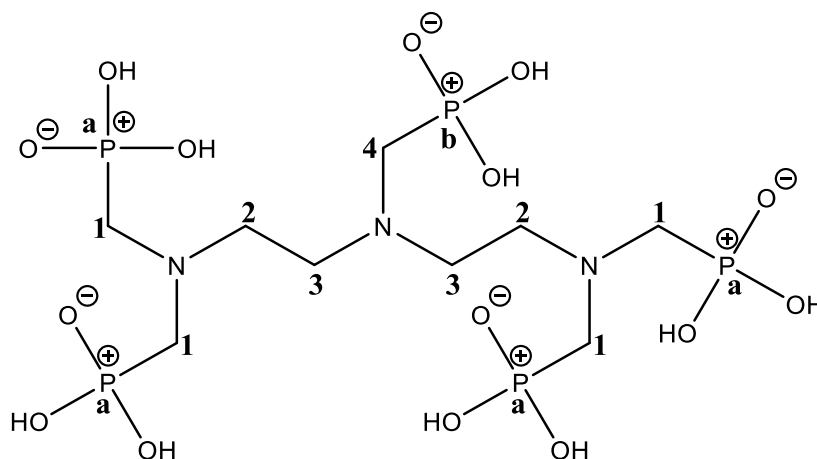
Metallsalz	Ligand	Base	NO	Hilfsligand / -kation	Diffusions- / Trockenmittel	Lösemittel	Ergebnis
FeClO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O (0,294 g; 0,90 mmol; 1 Äq)	H <sub>8</sub> edtmp (0,392 g; 0,90 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,290 g; 7,3 mmol; 8 Äq)	-	-	Aceton	Wasser	Hellgrüne, ölige Phase.
FeClO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O (0,294 g; 0,90 mmol; 1 Äq)	H <sub>8</sub> edtmp (0,392 g; 0,90 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,290 g; 7,3 mmol; 8 Äq)	10 min	-	Aceton	Wasser	Schwarze, ölige Phase.
FeClO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O (0,264 g; 0,81 mmol; 1 Äq)	H <sub>8</sub> edtmp (0,354 g; 0,81 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,264 g; 6,6 mmol; 8 Äq)	-	-	Ethanol	Wasser	Nach mehreren Monaten hellgelbe Nadeln von <b>4</b> .
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,00970 g; 0,20 mmol; 1 Äq)	H <sub>8</sub> edtmp (0,0870 g; 0,20 mmol; 1 Äq)	LiOH (0,0493 g; 2,1 mmol; 10 Äq)	10 min	-	Ethanol	Wasser	Schwarze Lösung, die sich nach wenigen Tagen entfärbt.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,330 g; 0,68 mmol; 1 Äq)	H <sub>8</sub> edtmp (0,299 g; 0,68 mmol; 1 Äq)	NH <sub>3</sub> (0,50 mL; 5,7 mmol; 8 Äq)	-	-	Ethanol	Wasser	Hellgrüne, ölige Phase.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,330 g; 0,68 mmol; 1 Äq)	H <sub>8</sub> edtmp (0,299 g; 0,68 mmol; 1 Äq)	NH <sub>3</sub> (0,50 mL; 5,7 mmol; 8 Äq)	10 min	-	Ethanol	Wasser	Schwarze, ölige Phase.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,272 g; 0,56 mmol; 1 Äq)	H <sub>8</sub> edtmp (0,250 g; 0,57 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,189 g; 4,7 mmol; 8 Äq)	10 min	-	KOH	Wasser	Brauner, glasartiger Feststoff.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,148 g; 0,31 mmol; 1 Äq)	H <sub>8</sub> edtmp (0,134 g; 0,31 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,0980 g; 2,5 mmol; 8 Äq)	10 min	-	Ethanol	Wasser	Auch nach 5 min Ultraschallbad schwarz-braune ölige Phase.

**Tabelle 6-3** (Fortsetzung): Übersicht der Versuche mit edtmp als Ligand.

Metallsalz	Ligand	Base	NO	Hilfsligand / -kation	Diffusions- / Trockenmittel	Lösemittel	Ergebnis
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,278 g; 1,0 mmol; 1 Äq)	H <sub>8</sub> edtmp (0,436 g; 1,0 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,320 g; 8,0 mmol; 8 Äq)	10 min	-	Ethanol	Wasser	Nach 30 Tagen brauner, glasartiger Feststoff an Oberfläche der Lösung.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,278 g; 1,0 mmol; 1 Äq)	H <sub>8</sub> edtmp (0,218 g; 0,5 mmol; 0,5 Äq)	NaOH (0,160 g; 4,0 mmol; 4 Äq)	10 min	-	Ethanol	Wasser	Schwarze, ölige Phase.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,139 g; 0,5 mmol; 1 Äq)	H <sub>8</sub> edtmp (0,218 g; 0,5 mmol; 0,5 Äq)	CsOH (0,0448 g; 2,7 mmol; 5 Äq)	10 min	-	Aceton	Wasser	Schwarz-grüne, ölige Phase.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,555 g; 2,0 mmol; 1 Äq)	H <sub>8</sub> edtmp (0,872 g; 2,0 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,640 g; 16 mmol; 8 Äq)	-	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub> (0,267 g, 1,0 mmol, 0,5 Äq)	Aceton	Wasser	Schwarze, ölige Phase.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,555 g; 2,0 mmol; 1 Äq)	H <sub>8</sub> edtmp (0,872 g; 2,0 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,640 g; 16 mmol; 8 Äq)	10 min	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub> (0,267 g, 1,0 mmol, 0,5 Äq)	Aceton	Wasser	Schwarze, ölige Phase.

### 6.11.3. Versuche mit Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure) [ $H_{10}dtpmp$ ]

Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure) ergab mit einem Eisen(II)-Salz in entionisiertem Wasser zunächst eine weiße Suspension, die sich sehr langsam auflöste und eine klare, farblose Lösung bei einem pH-Wert von 2 bildete. Durch Zugabe von Base wurde der pH-Wert der Lösung auf einen Wert von etwa 8 bis 9 eingestellt. Bei der 50%-igen wässrigen Lösung von  $H_{10}dtpmp$  wurde eine größere Menge an Base eingesetzt als stöchiometrisch erforderlich, da diese einen Gehalt an Salzsäure von 15% enthielt. Einzelheiten zu den eingesetzten Metallsalzen, Liganden sowie Basen sind aus Tabelle 6-4 zu entnehmen. Die Reinheit der Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure)  $H_{10}dtpmp$  wurde mittels NMR-Spektroskopie überprüft:



**Hersteller:** Sigma Aldrich (50%-ige Lösung in Wasser)

$^1H$ -NMR ( $D_2O$ ; 399,78 MHz)  $\delta$  [ppm] = 3,16 (*m*)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $D_2O$ ; 100,53 MHz)  $\delta$  [ppm] = 48,67 (**C3**); 50,13 (**C2**); 51,01 (**C4**); 52,31 (**C1**)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $D_2O$ ; 109,37 MHz)  $\delta$  [ppm] = 11,65 (**a**); 13,25 (**b**)

**Hersteller:** Giovanni Bozetto (Feststoff):

$^1H$ -NMR ( $D_2O$ ; 400,18 MHz)  $\delta$  [ppm] = 3,07 (*s*) 3,34 (*d*,  $J = 12,0$  Hz), 3,58 (*d*,  $J = 12,4$  Hz); 3,84 (*s*)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $D_2O$ ; 100,63 MHz)  $\delta$  [ppm] = 49,07 (**C3**); 51,01 (**C2**); 51,63 (**C2**); 52,25 (**C4**); 53,01 (**C1**)

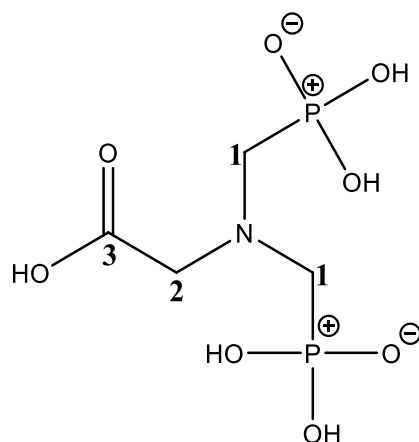
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $D_2O$ ; 162,00 MHz)  $\delta$  [ppm] = 9,80 (**a**); 13,64 (**b**)

**Tabelle 6-4:** Übersicht der Versuche mit dtpmp als Ligand.

Metallsalz	Ligand	Base	NO	Hilfsligand / -kation	Diffusions- / Trockenmittel	Lösemittel	Ergebnis
Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O (0,293 g; 0,90 mmol; 1 Äq)	H <sub>10</sub> dtpmp (50%-ige wässr. Lösung) (0,73 mL; 0,90 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,583 g; 15 mmol; 17 Äq)	-	-	Aceton	Wasser	Hellgrüne, ölige Phase ohne Feststoffbildung.
Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O (0,293 g; 0,90 mmol; 1 Äq)	H <sub>10</sub> dtpmp (50%-ige wässr. Lösung) (0,73 mL; 0,90 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,583 g; 15 mmol; 17 Äq)	10 min	-	Aceton	Wasser	Schwarz-braunes Öl mit farblosem Niederschlag.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,347 g; 0,72 mmol; 1 Äq)	H <sub>10</sub> dtpmp (50%-ige wässr. Lösung) (0,58 mL; 0,72 mmol; 1 Äq)	NH <sub>3</sub> (1,9 mL; 20 mmol; 28 Äq)	-	-	Ethanol	Wasser	Hellgrüne, ölige Phase.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,347 g; 0,72 mmol; 1 Äq)	H <sub>10</sub> dtpmp (50%-ige wässr. Lösung) (0,58 mL; 0,72 mmol; 1 Äq)	NH <sub>3</sub> (1,9 mL; 20 mmol; 28 Äq)	10 min	-	Ethanol	Wasser	Schwarz-braune, ölige Phase ohne Feststoffbildung.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,141 g; 0,29 mmol; 1 Äq)	H <sub>10</sub> dtpmp (0,171 g; 0,30 mmol; 1Äq)	NEt <sub>3</sub> (0,45 mL; 3,2 mmol; 10 Äq)	-	-	KOH	Wasser	Hellgrüne, viskose Flüssigkeit.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,141 g; 0,29 mmol; 1 Äq)	H <sub>10</sub> dtpmp (0,171 g; 0,30 mmol; 1Äq)	NEt <sub>3</sub> (0,45 mL; 3,2 mmol; 10 Äq)	10 min	-	KOH	Wasser	Brauner, glasartiger Feststoff.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,151 g; 0,31 mmol; 1 Äq)	H <sub>10</sub> dtpmp (0,178 g; 0,31 mmol; 1Äq)	NaOH (0,124 g; 3,1 mmol; 10 Äq)	10 min	-	KOH	Wasser	Brauner, glasartiger Feststoff, umgeben von farblosen, kristallinen Nadeln.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,147 g; 0,30 mmol; 1 Äq)	H <sub>10</sub> dtpmp (0,172 g; 0,30 mmol; 1Äq)	NaOH (0,120 g; 3,0 mmol; 10 Äq)	-	-	EtOH	Wasser	Dunkler, amorpher Niederschlag in hellgrüner, öliger Phase.

#### 6.11.4. Versuche mit *N,N*-Bis(phosphonomethyl)glycin [**H5bpmg**, **Glyphosin**]

*N,N*-Bis(phosphonomethyl)glycin bildete mit einem Eisen(II)-Salz in entionisiertem Wasser eine farblose Lösung bei einem pH-Wert von etwa 2. Durch die Zugabe einer stöchiometrischen Menge an Base färbte sich die Lösung blass gelb, wobei sich der pH-Wert auf 8 erhöhte. Wurde NO auf die Eisen(II)-Ligand-Lösung geleitet, änderte sich ihre Farbe innerhalb von zwei bis drei Minuten nach Öffnen der Gasflasche zu dunkelgrün bis schwarz. Vor ihrem Einsatz als Ligand wurde *N,N*-Bisphosphonomethylglycin **H5bpmg** auch NMR-spektroskopisch untersucht:



$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ; 400,13 MHz)  $\delta$  [ppm] = 3,70 (*d*;  $J = 12,5$  Hz); 4,45 (*s*)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ; 100,61 MHz)  $\delta$  [ppm] = 51,72 (**C2**); 53,06 (**C1**); 55,84 (**C1**); 168,09 (**C3**)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ; 161,98 MHz)  $\delta$  [ppm] = 8,36

Nähere Informationen zu Einwaagen, Hilfsliganden oder Diffusions- und Trockenmitteln zur Kristallisation sind in Tabelle 6-5 zusammengefasst.



**Tabelle 6-5:** Übersicht der Versuche mit H<sub>5</sub>bpmg als Ligand.

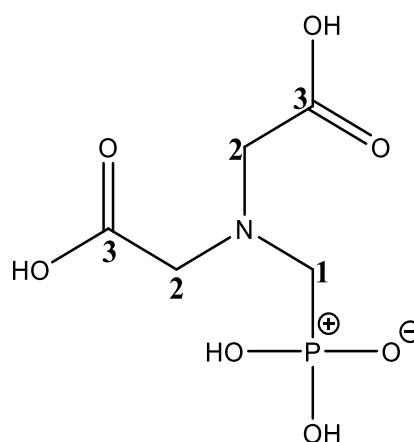
Metallsalz	Ligand	Base	NO	Hilfsligand / -kation	Diffusions- / Trockenmittel	Lösemittel	Ergebnis
FeClO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O (0,308 g; 0,94 mmol; 1 Äq)	H <sub>5</sub> bpmg (0,248 g; 0,94 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,188 g; 4,7 mmol; 5 Äq)	-	-	Aceton	Wasser	Hellgrüne, ölige Phase.
FeClO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O (0,308 g; 0,94 mmol; 1 Äq)	H <sub>5</sub> bpmg (0,248 g; 0,94 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,188 g; 4,7 mmol; 5 Äq)	10 min	-	Aceton	Wasser	Schwarze, ölige Phase.
FeClO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O (0,157 g; 0,48 mmol; 1 Äq)	H <sub>5</sub> bpmg (0,126 g; 0,48 mmol; 1 Äq)	KOH (0,140 g; 2,5 mmol; 5 Äq)	10 min	-	Aceton	Wasser	Schwarze Lösung, die sich nach wenigen Tagen entfärbt mit farblosem Niederschlag.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,371 g; 0,77 mmol; 1 Äq)	H <sub>5</sub> bpmg (0,202 g; 0,77 mmol; 1 Äq)	NH <sub>3</sub> (0,50 mL; 6,7 mmol; 9 Äq)	-	-	Ethanol	Wasser	Farbloser, amorpher Niederschlag.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,371 g; 0,77 mmol; 1 Äq)	H <sub>5</sub> bpmg (0,202 g; 0,77 mmol; 1 Äq)	NH <sub>3</sub> (0,50 mL; 6,7 mmol; 9 Äq)	10 min	-	Ethanol	Wasser	Braune, ölige Phase.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,270 g; 0,56 mmol; 1 Äq)	H <sub>5</sub> bpmg (0,147 g; 0,56 mmol; 1 Äq)	NEt <sub>3</sub> (0,30 mL; 2,2 mmol; 4 Äq)	10 min	-	Ethanol	Wasser	Schwarze, ölige Phase.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,155 g; 0,32 mmol; 1 Äq)	H <sub>5</sub> bpmg (0,0850 g; 0,32 mmol; 1 Äq)	LiOH (0,0,0607 g; 2,5 mmol; 8 Äq)	10 min	-	Ethanol	Wasser	Schwarz, braunes Öl mit hellbraunem Pulver als Niederschlag.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,286 g; 0,59 mmol; 1 Äq)	H <sub>5</sub> bpmg (0,156 g; 0,59 mmol; 1 Äq)	NEt <sub>3</sub> (0,41 mL; 3,0 mmol; 5 Äq)	-	-	Cyclohexan	Acetonitril	Hellgrüne, ölige Phase.

**Tabelle 6-5** (Fortsetzung): Übersicht der Versuche mit H<sub>5</sub>bpmg als Ligand.

Metallsalz	Ligand	Base	NO	Hilfsligand / -kation	Diffusions- / Trockenmittel	Lösemittel	Ergebnis
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,132 g; 0,27 mmol; 1 Äq)	H <sub>5</sub> bpmg (0,0720 g; 0,27 mmol; 1 Äq)	NEt <sub>3</sub> (0,19 mL; 1,4 mmol; 5 Äq)	10 min	-	Cyclohexan	Acetonitril	Schwarze Lösung, die sich nach einem Monat entfärbt.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,120 g; 0,25 mmol; 1 Äq)	H <sub>5</sub> bpmg (0,0327 g; 0,12 mmol; 0,5 Äq)	NEt <sub>3</sub> (0,086 mL; 0,62 mmol; 2,5 Äq)	10 min	Bipyridin (0,0194 g; 0,12 mmol; 0,5 Äq)	Cyclohexan	Acetonitril	Dunkelrot- braunes Öl.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,155 g; 0,32 mmol; 1 Äq)	H <sub>5</sub> bpmg (0,0420 g; 0,16 mmol; 0,5 Äq)	NEt <sub>3</sub> (0,11 mL; 0,79 mmol; 2,5 Äq)	-	Bipyridin (0,0250 g; 0,16 mmol; 0,5 Äq)	Cyclohexan	Acetonitril	Dunkelroter, amorpher Feststoff.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,129 g; 0,27 mmol; 1 Äq)	H <sub>5</sub> bpmg (0,0710 g; 0,27 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,0590 g; 1,5 mmol; 5 Äq)	10 min	-	KOH	Wasser	Brauner, glasartiger Feststoff.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,299 g; 1,1 mmol; 1 Äq)	H <sub>5</sub> bpmg (0,283 g; 1,1 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,217 g; 5,4 mmol; 5 Äq)	-	-	EtOH	Wasser	Grüner, amorpher, flockiger Niederschlag.

### 6.11.5. Versuche mit *N*-Phosphonomethyliminodiessigsäure [H<sub>4</sub>pmida]

Die wässrige Lösung von *N*-Phosphonomethyliminodiessigsäure und eines Eisen(II)-Salzes war zunächst farblos und hatte einen pH-Wert von etwa 2. Erst nach Zugabe einer stöchiometrischen Menge an Base lieferte eine blass grüne Farbe, während der pH-Wert auf etwa 8 anstieg. Das Einleiten von NO auf die Reaktionslösung ergab eine intensive dunkelgrüne bis schwarze Färbung. Die Phosphonomethyliminodiessigsäure H<sub>4</sub>pmida wurde vor der Verwendung als Ligand NMR-spektroskopisch charakterisiert:



<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O; 400,13 MHz)  $\delta$  [ppm] = 3,61 (*d*; *J* = 12,3 Hz); 4,35 (*s*)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (D<sub>2</sub>O; 100,61 MHz)  $\delta$  [ppm] = 50,64 (**C2**); 51,98 (**C2**); 56,09 (**C1**); 168,61 (**C3**)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (D<sub>2</sub>O; 161,98 MHz)  $\delta$  [ppm] = 8,01

In Tabelle 6-6 sind Einzelheiten zu den Einwaagen, Diffusions- und Trockenmitteln sowie Löse-  
mitteln zusammengefasst.

**Tabelle 6-6:** Übersicht der Versuche mit H<sub>4</sub>pmida als Ligand.

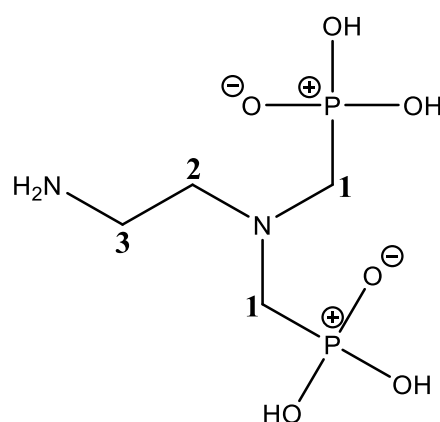
Metallsalz	Ligand	Base	NO	Hilfsligand / -kation	Diffusions- / Trockenmittel	Lösemittel	Ergebnis
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,110 g; 0,23 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> pmida (0,0630 g; 0,28 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,0500 g; 1,3 mmol; 4 Äq)	10 min	-	KOH	Wasser	Brauner, glasartiger Feststoff neben farblosen Kristallen.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 2MeOH (0,299 g; 0,72 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> pmida (0,162 g; 0,72 mmol; 1 Äq)	Et <sub>3</sub> N (0,40 mL; 2,9 mmol; 4 Äq)	10 min	-	-25 °C	MeOH	Keine Feststoffbildung.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 2MeOH (0,299 g; 0,72 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> pmida (0,162 g; 0,72 mmol; 1 Äq)	Et <sub>3</sub> N (0,40 mL; 2,9 mmol; 4 Äq)	10 min	-	KOH	MeOH	Braunes, erstarrtes Öl.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,556 g; 2,0 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> pmida (0,454 g; 2,0 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,320 g; 8,0 mmol; 4 Äq)	10 min	-	Aceton	Wasser	Braune, ölige Phase mit hellbraunen, glasartigen Partikeln an Gefäßwand.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,314 g; 1,1 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> pmida (0,256 g; 1,1 mmol; 1 Äq)	( <i>n</i> -Bu) <sub>4</sub> NOH (0,1 M) (45 mL; 4,4 mmol; 4 Äq)	10 min	-	Aceton	Wasser	Über mehrere Wochen stabile, dunkelgrüne Lösung.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,476 g; 1,7 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> pmida (0,390 g; 1,7 mmol; 1 Äq)	Pyridin (0,55 mL; 6,9 mmol; 4 Äq)	10 min	-	Aceton	Wasser	Über mehrere Wochen stabile, dunkelgrüne Lösung.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,556 g; 2,0 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> pmida (0,454 g; 2,0 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,320 g; 8,0 mmol; 4 Äq)	10 min	-	EtOH	Wasser	Über mehrere Wochen stabile, schwarze Lösung.

**Tabelle 6-6** (Fortsetzung): Übersicht der Versuche mit H<sub>4</sub>pmida als Ligand.

Metallsalz	Ligand	Base	NO	Hilfsligand / -kation	Diffusions- / Trockenmittel	Lösemittel	Ergebnis
Fe(OTf) <sub>2</sub> (90%) (0,209 g; 0,53 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> pmida (0,121 g; 0,53 mmol; 1 Äq)	Benzyltrimethylammonium- methoxid (40% in MeOH) (0,87 mL; 2,1 mmol; 4 Äq)	10 min	-	Et <sub>2</sub> O	MeOH	Farbloser, amorpher Niederschlag in grün- gelblicher Lösung.
Fe(OTf) <sub>2</sub> (90%) (0,130 g; 0,33 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> pmida (0,076 g; 0,33 mmol; 1 Äq)	Et <sub>3</sub> N (0,18 mL; 1,3 mmol; 4 Äq)	10 min	-	Et <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Bräunlich-schwarze, ölige Phase.
Fe(OTf) <sub>2</sub> (90%) (0,315 g; 0,80 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> pmida (0,182 g; 0,80 mmol; 1 Äq)	Et <sub>3</sub> N (0,45 mL; 3,2 mmol; 4 Äq)	10 min	-	Et <sub>2</sub> O	MeOH	Farbloser Niederschlag in gelblicher Lösung.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,309 g; 1,1 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> pmida (0,252 g; 1,1 mmol; 1 Äq)	LiOH · H <sub>2</sub> O (0,106 g; 4,4 mmol; 4 Äq)	5 min	-	Aceton	Wasser	Farbloser Niederschlag in schwarzer Lösung.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,460 g; 1,7 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> pmida (0,377 g; 1,7 mmol; 1 Äq)	KOH (85%) (0,466 g; 6,6 mmol; 4 Äq)	5 min	-	Aceton	Wasser	Farblose Kristallstäbchen von K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in rötlicher, öliger Phase.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,394 g; 1,4 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> pmida (0,322 g; 1,4 mmol; 1 Äq)	CsOH (0,952 g; 5,7 mmol; 4 Äq)	5 min	-	Aceton	Wasser	Rötliche Lösung.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,302 g; 1,1 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> pmida (0,247 g; 1,1 mmol; 1 Äq)	<i>N</i> -Methylimidazol (0,357 g; 4,4 mmol; 4 Äq)	5 min	-	Aceton	Wasser	Farbloser, amorpher Niederschlag in gelblicher Lösung.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,479 g; 1,7 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> pmida (0,392 g; 1,7 mmol; 1 Äq)	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]- undec-7-en (1,0 mL; 6,9 mmol; 4 Äq)	10 min	-	Aceton	Wasser	Dunkelgrüne Lösung.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,513 g; 1,8 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> pmida (0,419 g; 1,8 mmol; 1 Äq)	Cholinhydroxid (1,7 mL; 7,4 mmol; 4 Äq)	10 min	-	Aceton	Wasser	Über mehrere Wochen stabile, dunkelgrüne Lösung.

### 6.11.6. Versuche mit Ethylendiamin-*N,N*-bis(methylenphosphonsäure) [H<sub>4</sub>edbmp]

Ethylendiamin-*N,N*-bis(methylenphosphonsäure) löste sich nur mäßig in Wasser, weshalb die Mischung in entionisiertem Wasser mit einem Eisen(II)-Salz eine weiße Suspension bildete. Das Hinzufügen einer Base ergab eine farblose bis blass grüne Lösung mit einem pH-Wert von 9. Bei längerem Rühren für etwa 15 min verstärkte sich die Farbe zu einem etwa dunkleren Grün. Wurde NO auf die Eisen(II)-Ligand-Lösung geleitet, so änderte sich diese zu einer intensiv dunkelgrünen bis schwarzen Lösung. Neben der Bestimmung der Molekülstruktur durch Röntgenstrukturanalyse aus dem Einkristall wurde edbmp auch mittels NMR charakterisiert:



<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O; 400,18 MHz)  $\delta$  [ppm] = 2,10 (s); 2,80 (s); 3,44 (dd;  $J$  = 12,6 Hz; 5,6 Hz); 3,72 (t;  $J$  = 6,7 Hz)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (D<sub>2</sub>O; 100,63 MHz)  $\delta$  [ppm] = 34,77 (C3); 52,09 (C2); 52,94 (C1); 53,45 (C1)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (D<sub>2</sub>O; 162 MHz)  $\delta$  [ppm] = 9,87

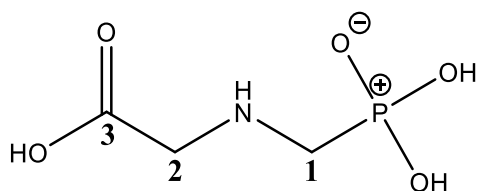
Die genauen Werte der Einwaagen sowie Angaben über Diffusions- und Trockenmittel sind aus Tabelle 6-7 zu entnehmen.

**Tabelle 6-7:** Übersicht der Versuche mit H<sub>4</sub>edbmp als Ligand.

Metallsalz	Ligand	Base	NO	Hilfsligand / -kation	Diffusions- / Trockenmittel	Lösemittel	Ergebnis
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,145 g; 0,30 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> edbmp (0,0770 g; 0,31 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,0520 g; 1,3 mmol; 4 Äq)	10 min	-	KOH	Wasser	Dunkelbrauner, glasartiger Feststoff.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,139 g; 0,50 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> edbmp (0,124 g; 0,50 mmol; 1 Äq)	CsOH (0,336 g; 2,0 mmol; 4 Äq)	-	-	-	Wasser	Nach etwa 30 min Bildung eines braunen, amorphen Feststoffes.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,139 g; 0,50 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> edbmp (0,124 g; 0,50 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,0585 g; 1,5 mmol; 3 Äq)	10 min	-	Ethanol	Wasser	Bildung eines weißen, amorphen Niederschlags.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,199 g; 0,72 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> edbmp (0,178 g; 0,72 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,116 g; 2,9 mmol; 4 Äq)	10 min	-	Aceton	Wasser	Bildung eines weißen, amorphen Niederschlags mit braunen Partikeln.

### 6.11.7. Versuche mit *N*-Phosphonomethylglycin [**H<sub>3</sub>pmg**, Glyphosat] und Iminobis(methylenphosphonsäure) [**H<sub>4</sub>ibmp**]

Das Gemisch von *N*-Phosphonomethylglycin ergab analog zu Iminobis(methylenphosphonsäure) mit einem Eisen(II)-Salz in entionisiertem Wasser eine weiße Suspension. Nach Zugabe einer Base wurde aus dieser eine oliv- bis dunkelgrüne Lösung, aus der nach Rühren für etwa 15 min ein dunkelgrüner, flockiger Niederschlag ausfiel. Das Einleiten von Stickstoffmonoxid auf die Reaktionslösung lieferte eine schwarze Lösung, die sich nach einigen Tagen Lagerung unter NO-Atmosphäre im Falle von **ibmp** in braun und im Falle des Glyphosat in rötlich verfärbten. In den NMR-Spektren von **H<sub>3</sub>pmg** sind folgende Signale zu erkennen:

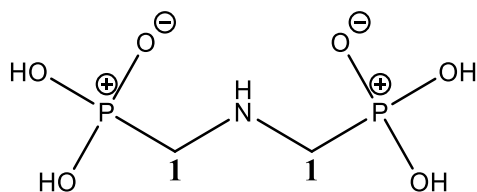


$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ; 270,17 MHz)  $\delta$  [ppm] = 3,28 (*d*;  $J$  = 12,8 Hz); 4,02 (*s*)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ; 67,93 MHz)  $\delta$  [ppm] = 42,99 (**C1**); 45,02 (**C2**); 169,4 (**C3**)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ; 109,37 MHz)  $\delta$  [ppm] = 9,31.

Für **H<sub>4</sub>ibmp** ergab die NMR-spektroskopische Untersuchung die unten aufgeführten Signale:



$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ; 400,13 MHz)  $\delta$  [ppm] = 3,36 (*d*;  $J$  = 12,4 Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ; 100,61 MHz)  $\delta$  [ppm] = 44,62 (**C1**); 46,00 (**C1**)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ; 161,98 MHz)  $\delta$  [ppm] = 10,31.

Nähere Einzelheiten zu den durchgeführten Experimenten sind in Tabelle 6-8 zusammengestellt.



**Tabelle 6-8:** Übersicht der Versuche mit H<sub>3</sub>pmg und H<sub>4</sub>ibmp als Ligand.

Metallsalz	Ligand	Base	NO	Hilfsligand / -kation	Diffusions- / Trockenmittel	Lösemittel	Ergebnis
Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O (0,349 g; 1,1 mmol; 1 Äq)	H <sub>3</sub> pmg (0,185 g; 1,1 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,113 g; 2,8 mmol; 2,5 Äq)	10 min	-	Aceton	Wasser	Entfärbung der Lösung mit Bildung eines farblosen Feststoffes.
Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O (0,196 g; 0,60 mmol; 1 Äq)	H <sub>3</sub> pmg (0,102 g; 0,60 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,0730 g; 1,8 mmol; 3 Äq)	10 min	-	Ethanol	Wasser	Schwarze Lösung; verfärbt sich rötlich gelb, gelber glasartiger Feststoff neben rotem, amorphem Niederschlag.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,206 g; 0,43 mmol; 1 Äq)	H <sub>3</sub> pmg (0,0737 g; 0,43 mmol; 1 Äq)	LiOH (0,0435 g; 1,8 mmol; 4 Äq)	-	-	-	Wasser	Dunkelgrüne Suspension.
Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O (0,0500 g; 0,15 mmol; 1 Äq)	H <sub>3</sub> pmg (0,0250 g; 0,15 mmol; 1 Äq)	NH <sub>3</sub> (0,050 mL; 0,54 mmol; 3,6 Äq)	10 min	-	-	Wasser	Schwarze Lösung; verfärbt sich bräunlich mit braunem, amorphem Niederschlag.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,0420 g; 0,087 mmol; 1 Äq)	H <sub>3</sub> pmg (0,0147 g; 0,087 mmol; 1 Äq)	NEt <sub>3</sub> (0,036 mL; 0,26 mmol; 3 Äq)	10 min	-	-	Acetonitril	Schwarz-grüne Lösung; verfärbt sich braun mit braunem, flockigem Niederschlag.

**Tabelle 6-8** (Fortsetzung): Übersicht der Versuche mit H<sub>3</sub>pmg und H<sub>4</sub>ibmp als Ligand.

Metallsalz	Ligand	Base	NO	Hilfsligand / -kation	Diffusions- / Trockenmittel	Lösemittel	Ergebnis
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,139 g; 0,5 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> ibmp (0,103 g; 0,5 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,0800 g; 2,0 mmol; 4 Äq)	10 min	-	-	Wasser	Nach etwa zwei Tagen brauner, schleimartiger Niederschlag.
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,142 g; 0,29 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> ibmp (0,0590 g; 0,29 mmol; 1 Äq)	NaOH (0,0460 g; 1,2 mmol; 4 Äq)	-	-	Ethanol	Wasser	Bildung eines dunkelgrünen, amorphen Niederschlages.
Fe(OTf) <sub>2</sub> · 4MeOH (0,0270 g; 0,056 mmol; 1 Äq)	H <sub>4</sub> ibmp (0,0110 g; 0,056 mmol; 1 Äq)	NEt <sub>3</sub> (0,031 mL; 0,22 mmol; 4 Äq)	10 min	-	-	Acetonitril	Bildung eines braunen, amorphen Feststoffes.

## 6.12. Umsetzungen von Amino-carbonsäuren und Aminalkoholen mit Eisen(II)-Salzen

### 6.12.1. Umsetzung von H<sub>3</sub>bicin mit FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O

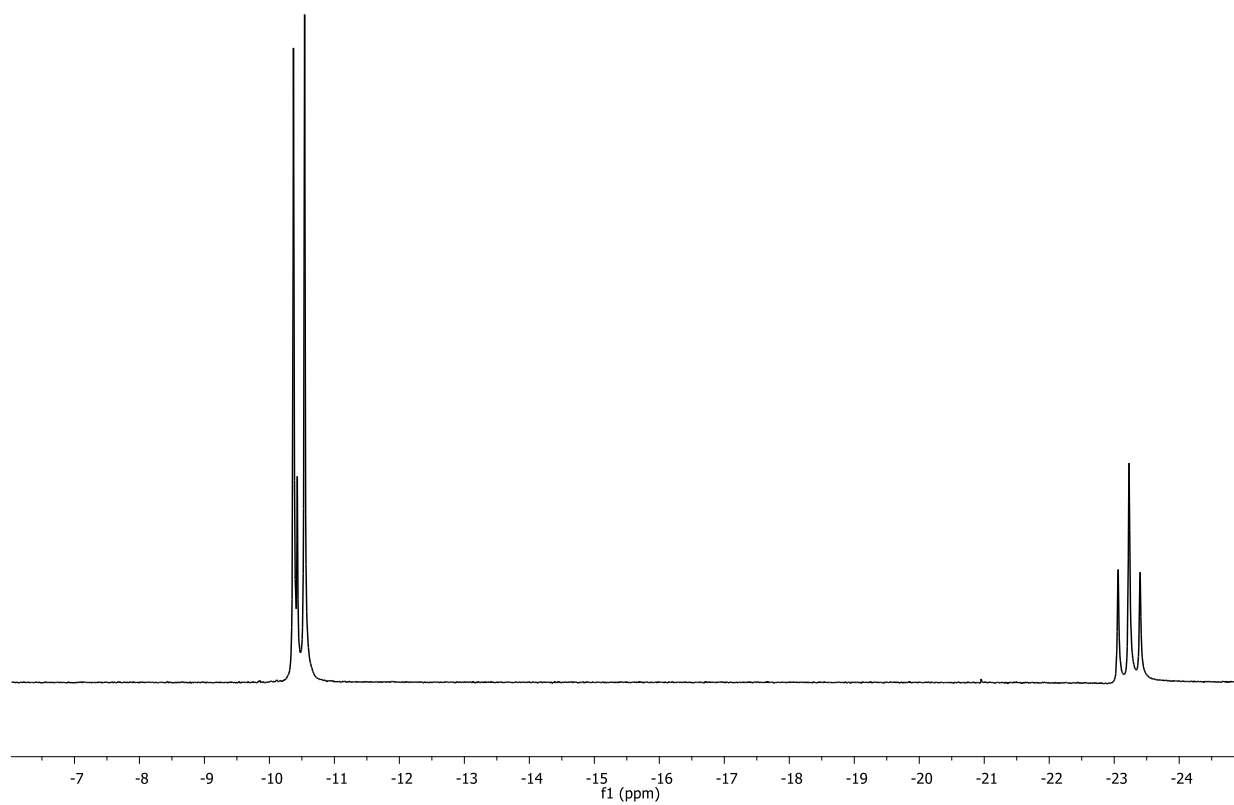
Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (0,750 g; 2,7 mmol; 1 Äq) wurde zusammen mit *N,N*-Bis(hydroxyethyl)glycin (0,883 g; 5,4 mmol; 2 Äq) in 10 mL entionisiertem Wasser gelöst. Nach der Zugabe von Natriumhydroxid (0,216 g; 5,4 mmol; 2 Äq) bildete sich ein weißer Niederschlag. Die Suspension wurde für etwa 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend etwa 5 mL vom blass gelben Überstand entnommen. Durch Eindiffusion von Aceton in diese Flüssigphase entstanden nach einigen Wochen farblose Plättchen von [Fe(H<sub>2</sub>bicin)<sub>2</sub>] · H<sub>2</sub>O (**5**).

### 6.12.2. Umsetzung von theed mit FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O

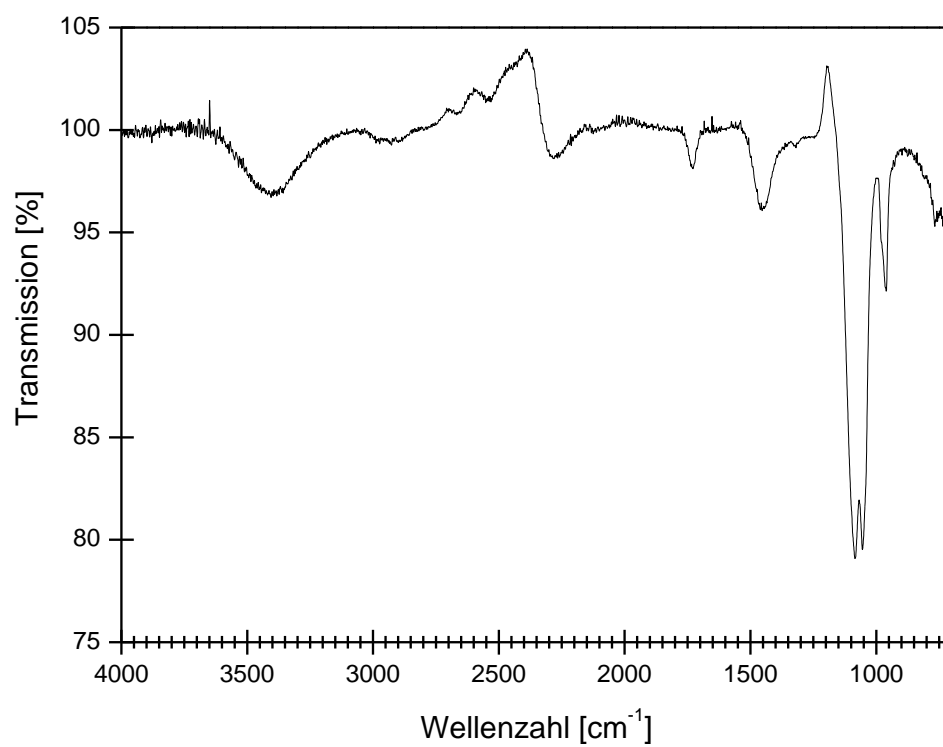
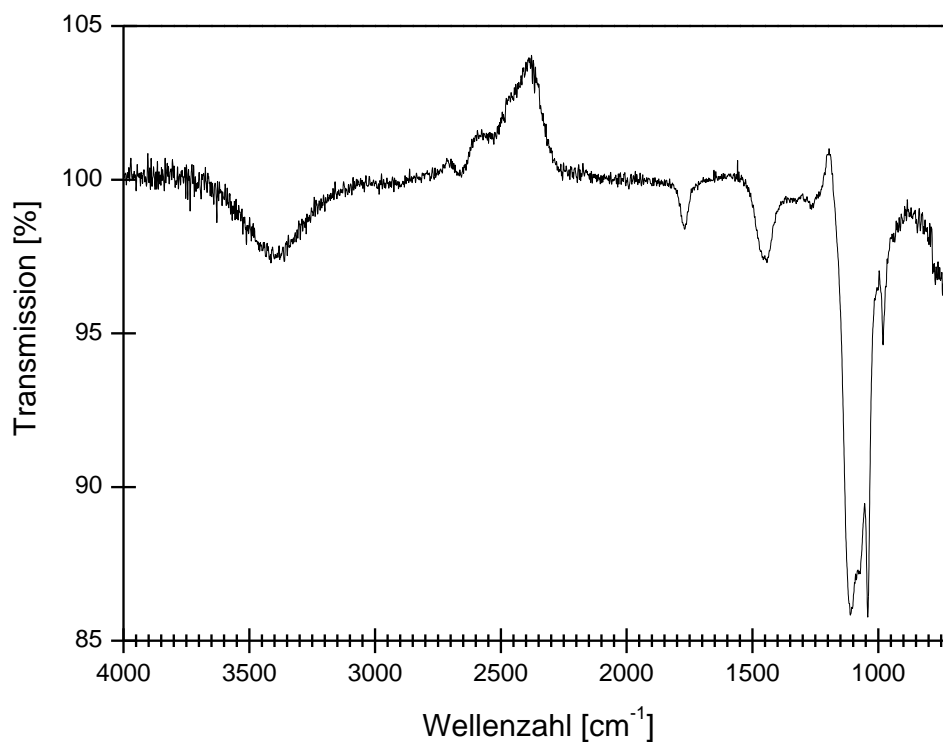
Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (0,472 g; 1,7 mmol; 1 Äq) wurde zusammen mit *N,N'*-Tetrakis(hydroxyethyl)ethyldiamin (0,36 mL; 1,7 mmol; 1 Äq) in 6 mL entionisiertem Wasser gelöst. Die Reaktionslösung wurde für etwa 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bilden sich dunkelgrüne Flocken, die sich bei Einleiten von Stickstoffmonoxid in die Gasatmosphäre über der Reaktionslösung wieder unter Entstehung einer schwarzen Lösung wieder auflösen. Nach etwa drei Wochen wurden Kristalle von [Fe<sub>12</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>4</sub>(μ-OH)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-theed)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]SO<sub>4</sub> · *x* H<sub>2</sub>O (**6**) erhalten.

## 7. Anhang

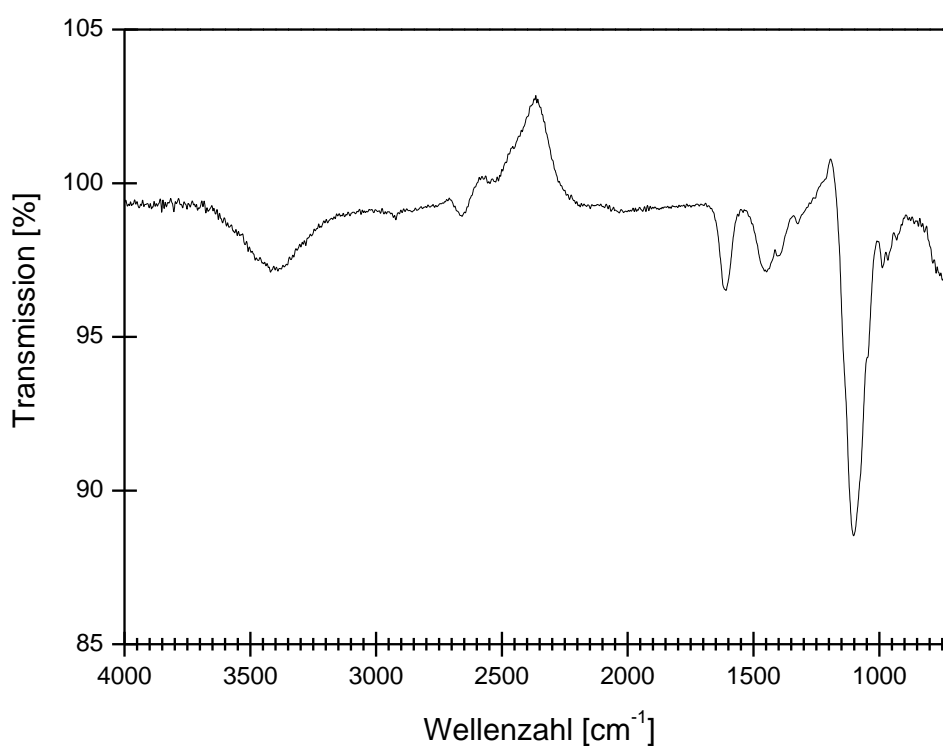
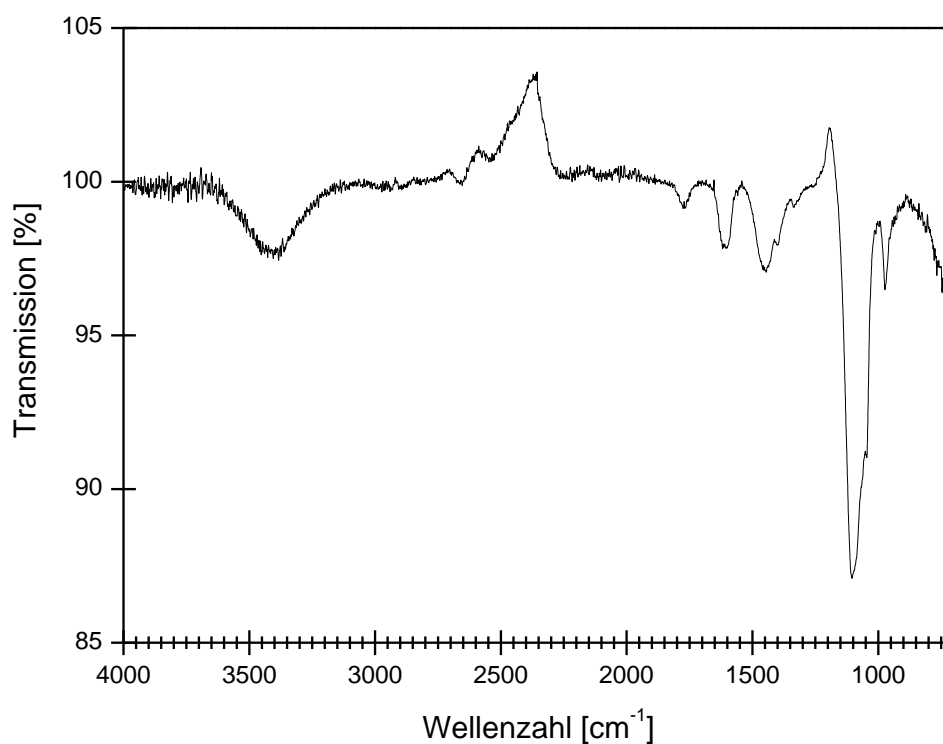
### 7.1. Spektroskopischer Anhang



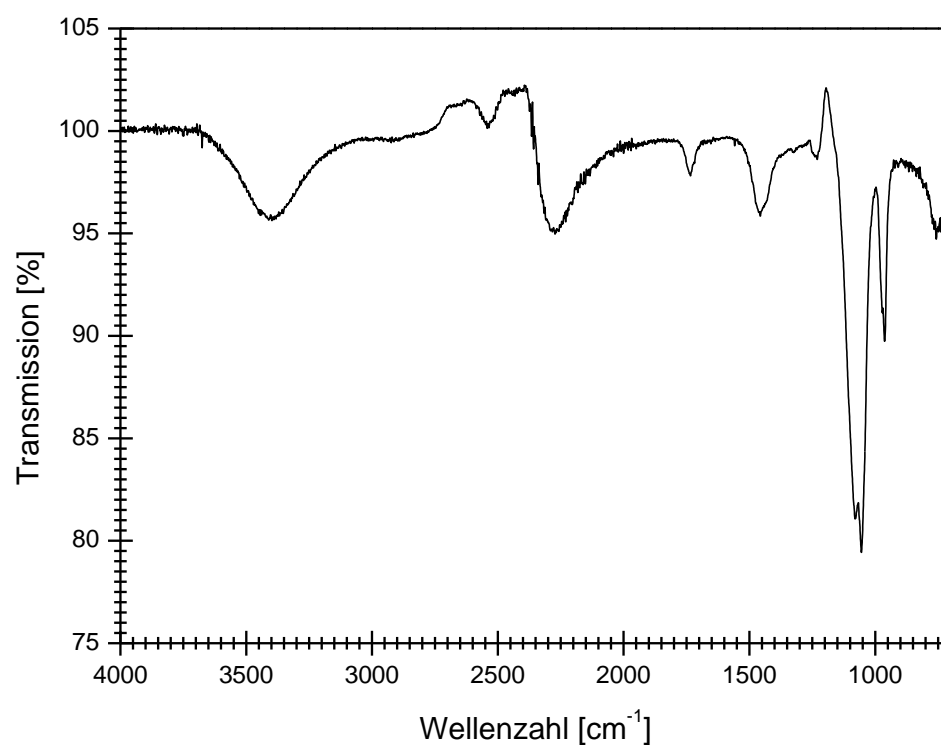
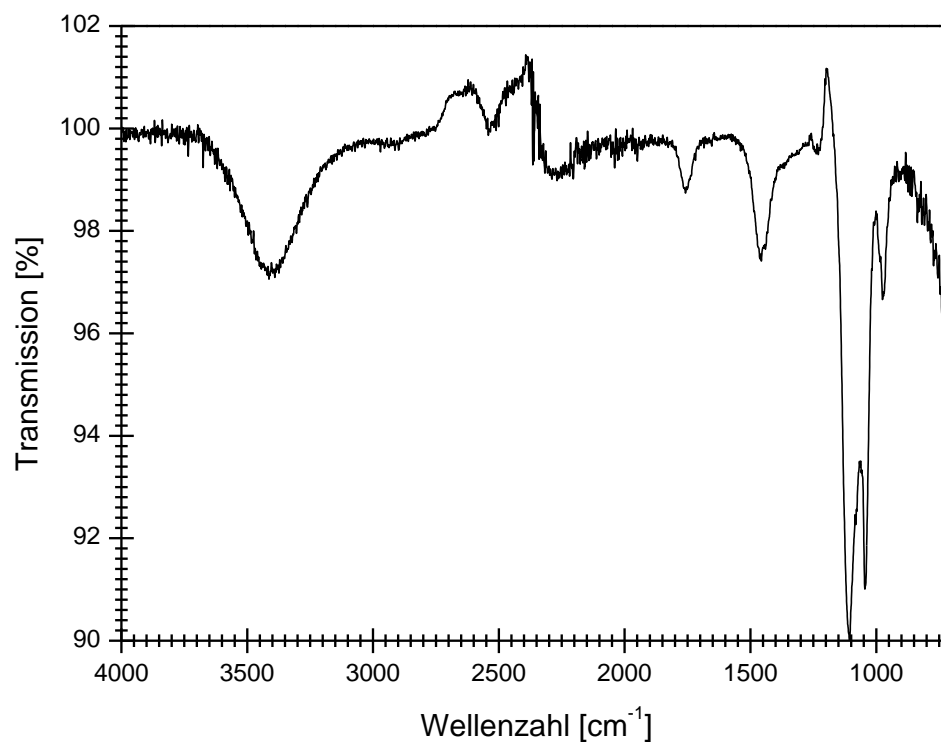
**Abbildung 7-1:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Triphosphorsäure  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ; bei etwa  $-10,5$  ppm ist eine bereits eingeseetzte Hydrolyse zur Pyrophosphorsäure  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$  erkennbar.



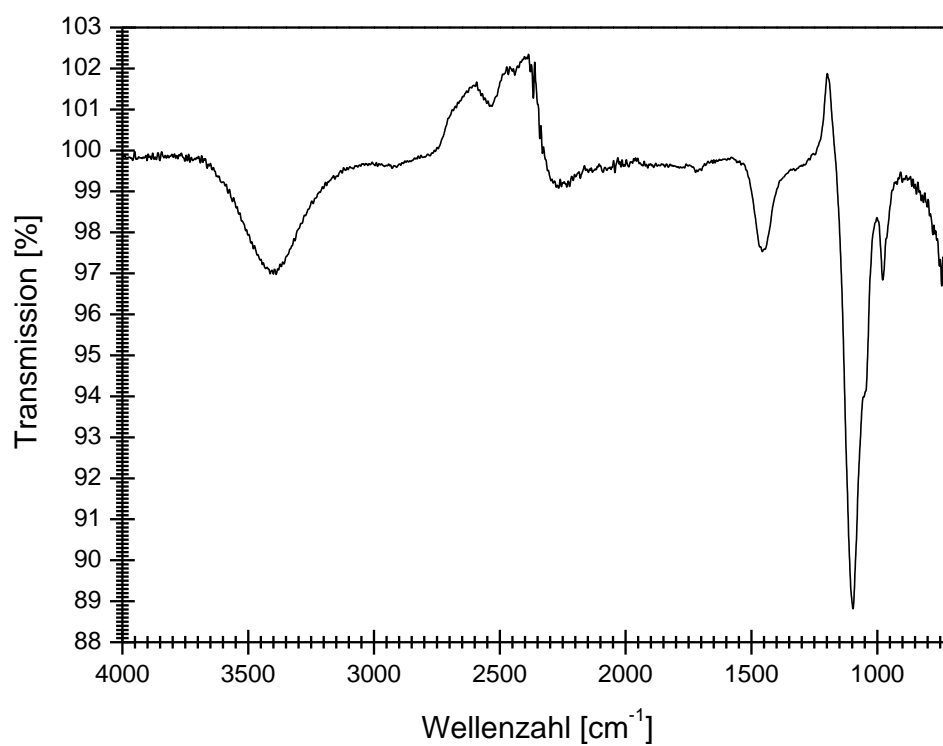
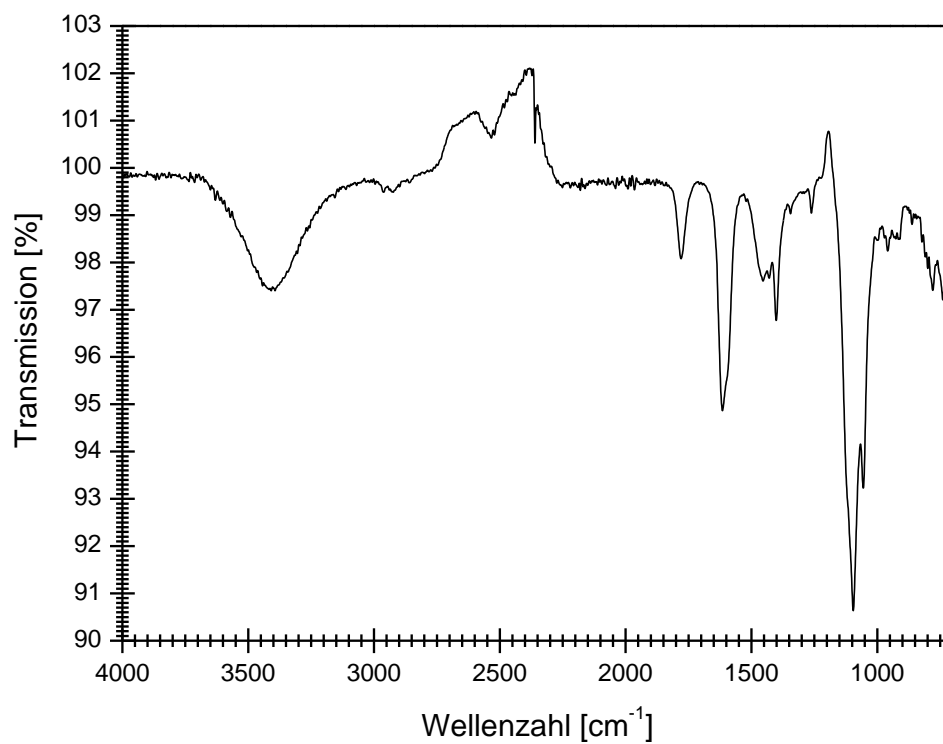
**Abbildung 7-2:** FT-IR-Spektrum aus der Reaktionslösung von  $\text{H}_6\text{ntmp}$  (Bild oben) und  $\text{H}_8\text{edtmp}$  (Bild unten) mit  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  und  $\text{NO}$ .



**Abbildung 7-3:** FT-IR-Spektrum aus der Reaktionslösung von H<sub>5</sub>bpmg (Bild oben) und H<sub>3</sub>pmg (Bild unten) mit FeSO<sub>4</sub>, NaOH und NO.

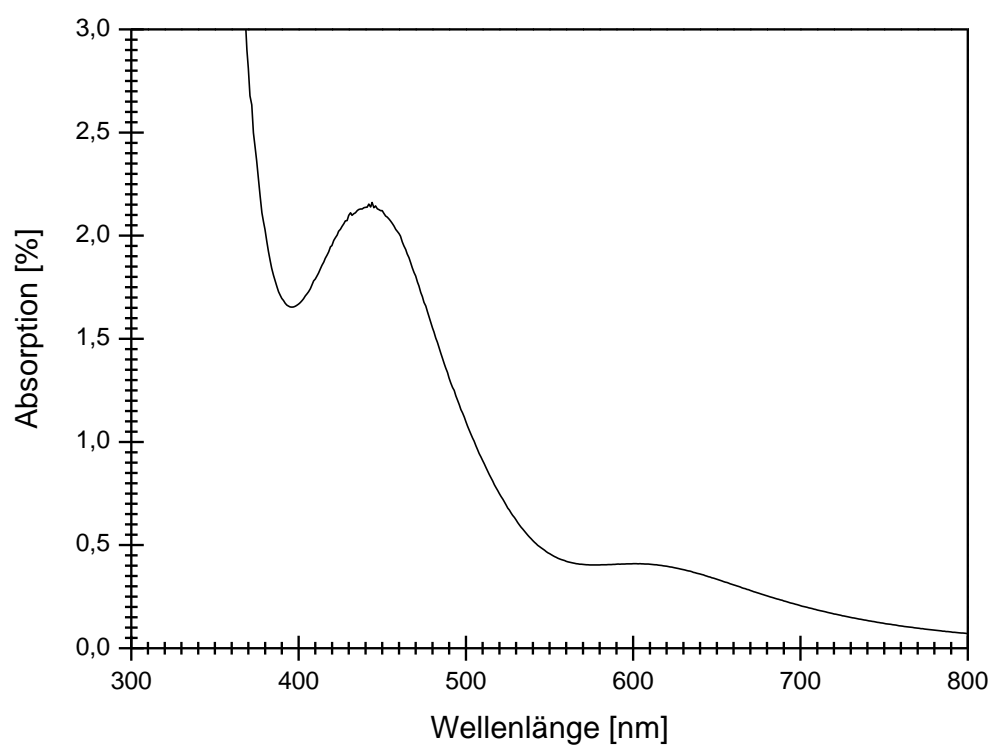
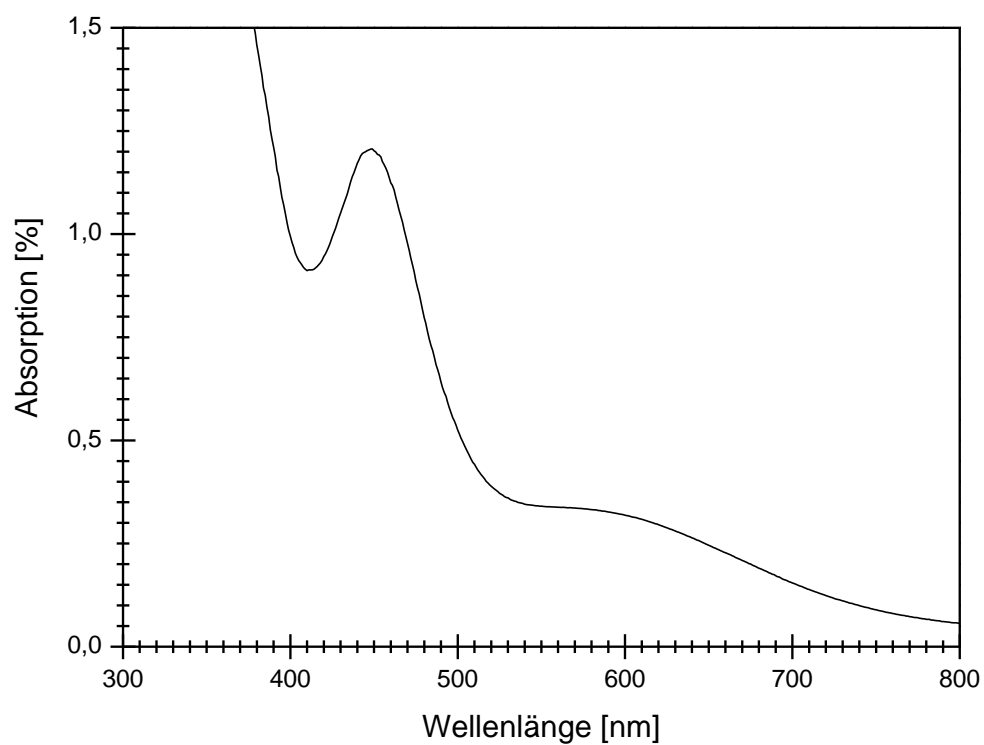


**Abbildung 7-4:** FT-IR-Spektrum aus der Reaktionslösung von H<sub>4</sub>edbmp (Bild oben) sowie H<sub>10</sub>dtpmp (Bild unten) mit FeSO<sub>4</sub>, NaOH und NO.

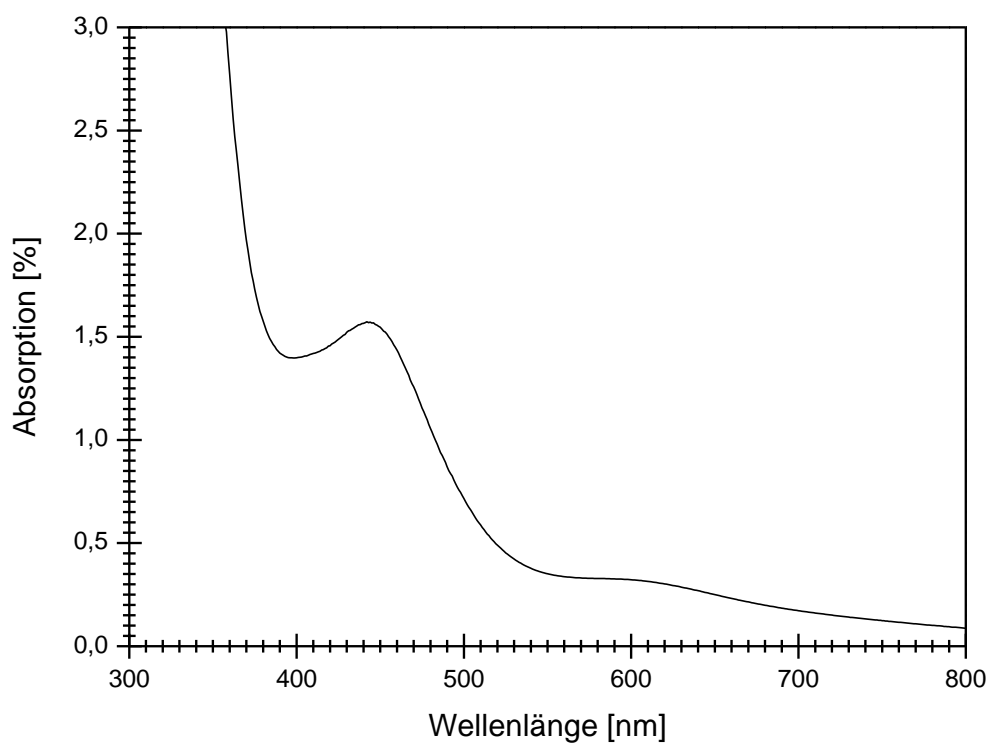
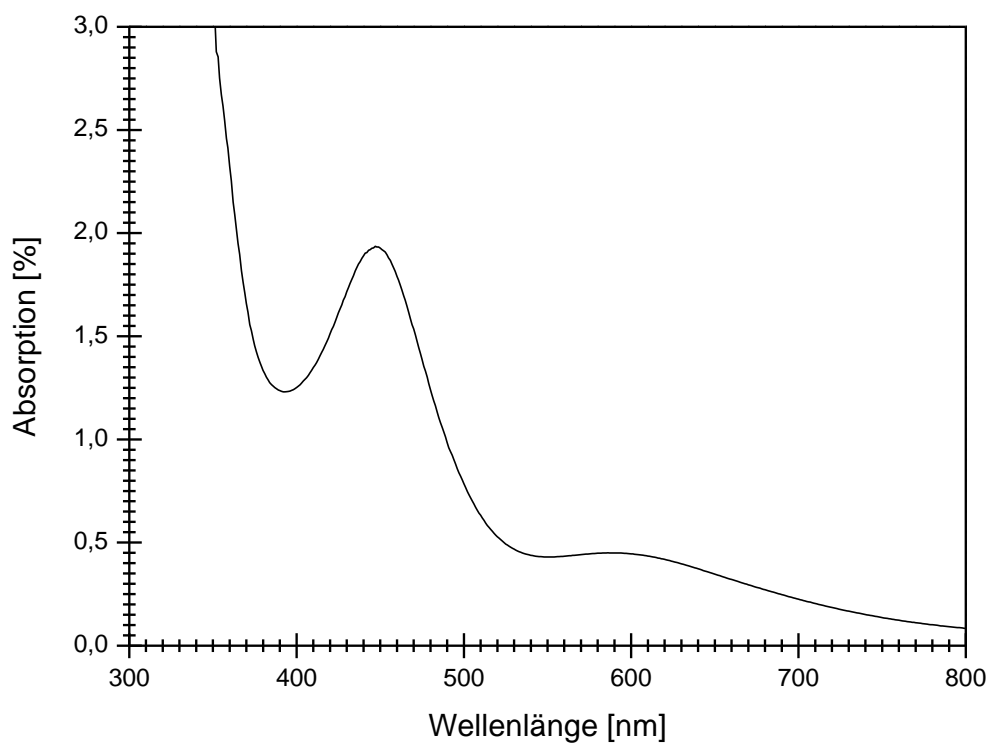


**Abbildung 7-5:** FT-IR-Spektrum aus der Reaktionslösung von  $\text{H}_4\text{pmida}$  (Bild oben) und  $\text{H}_4\text{ibmp}$  (Bild unten) mit  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  und  $\text{NO}$ .

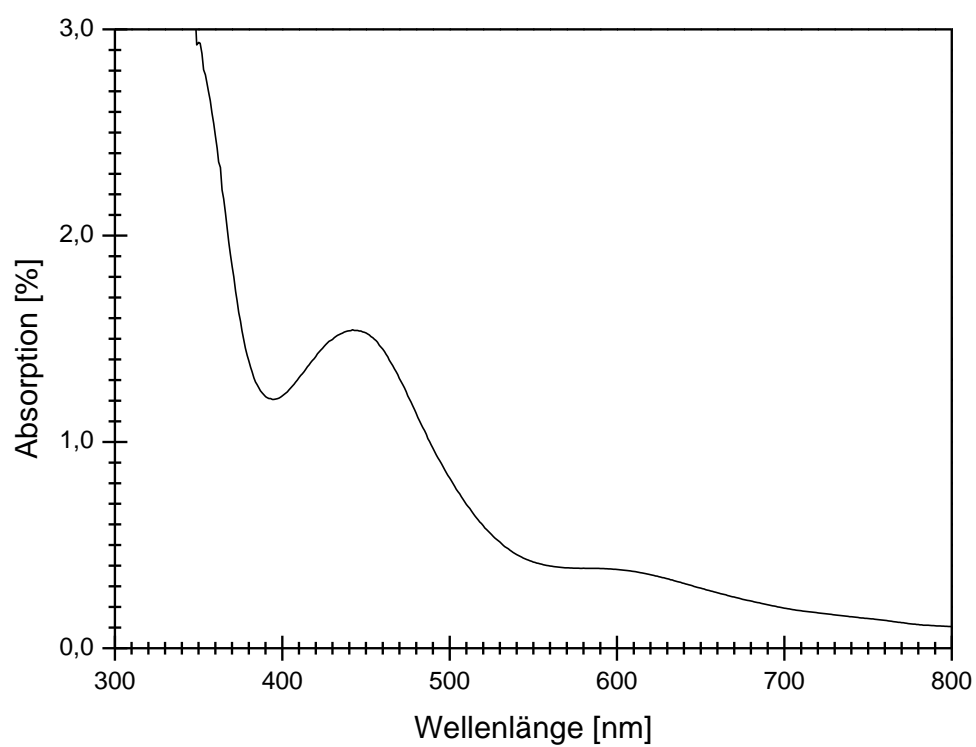
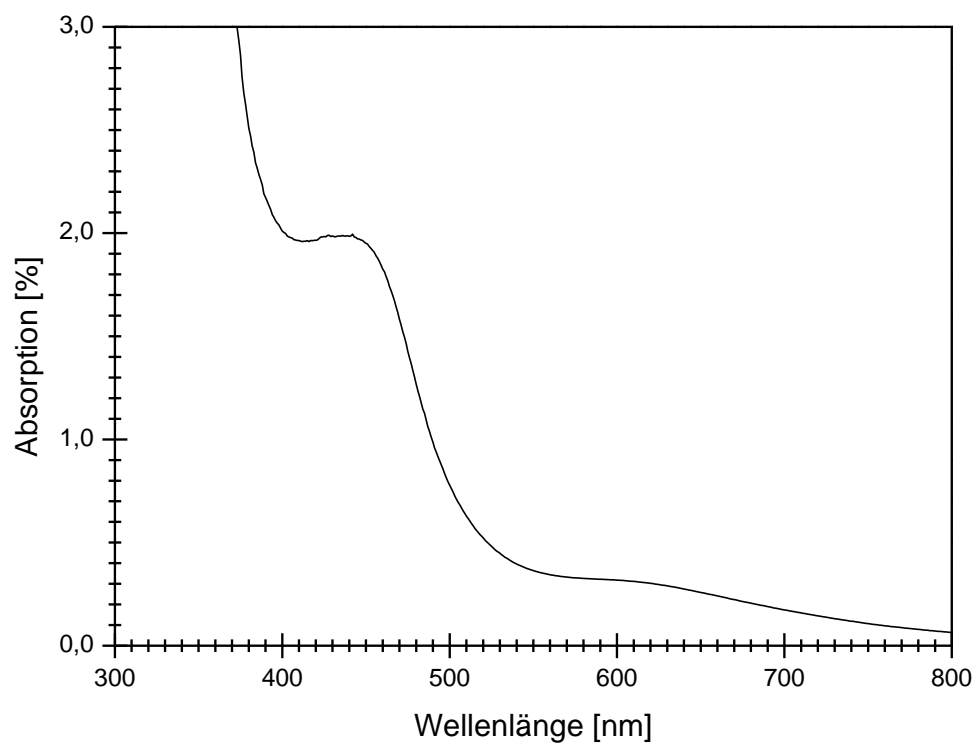




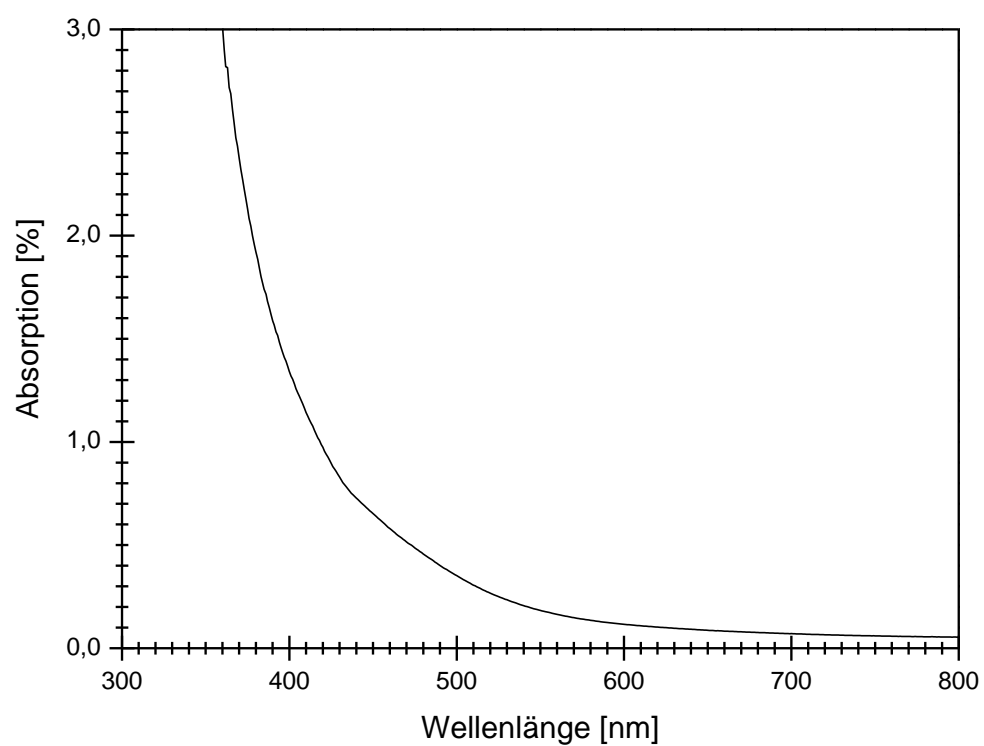
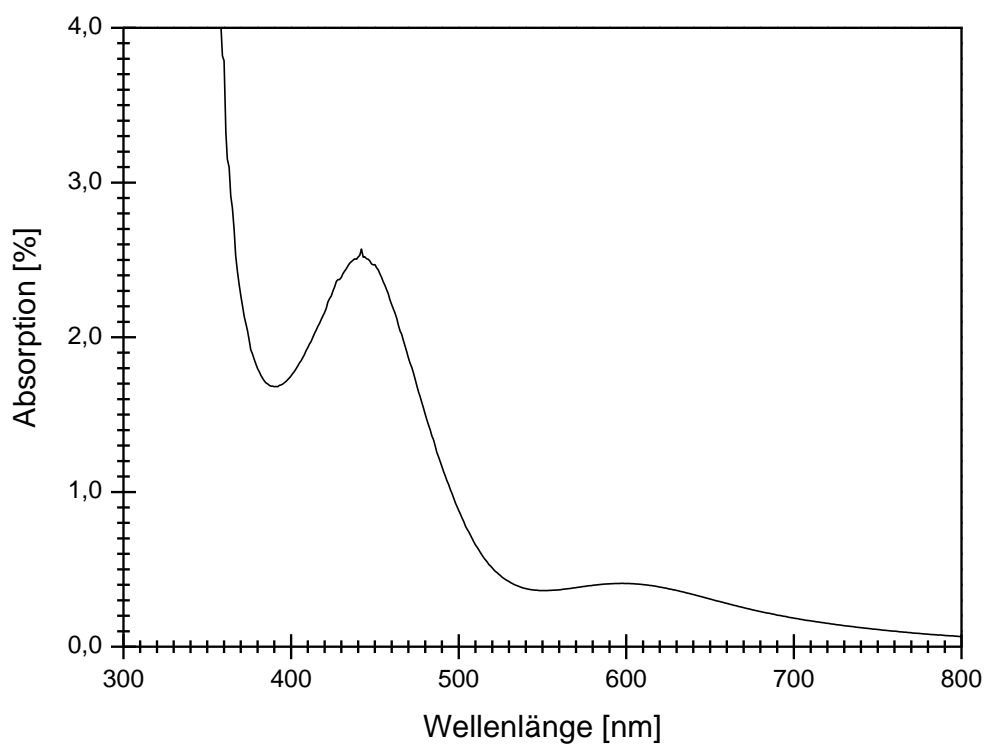
**Abbildung 7-6:** UV/Vis-Spektrum aus der Reaktionslösung von H<sub>6</sub>tmp (Bild oben) und H<sub>8</sub>edtmp (Bild unten) mit FeSO<sub>4</sub>, NaOH und NO.



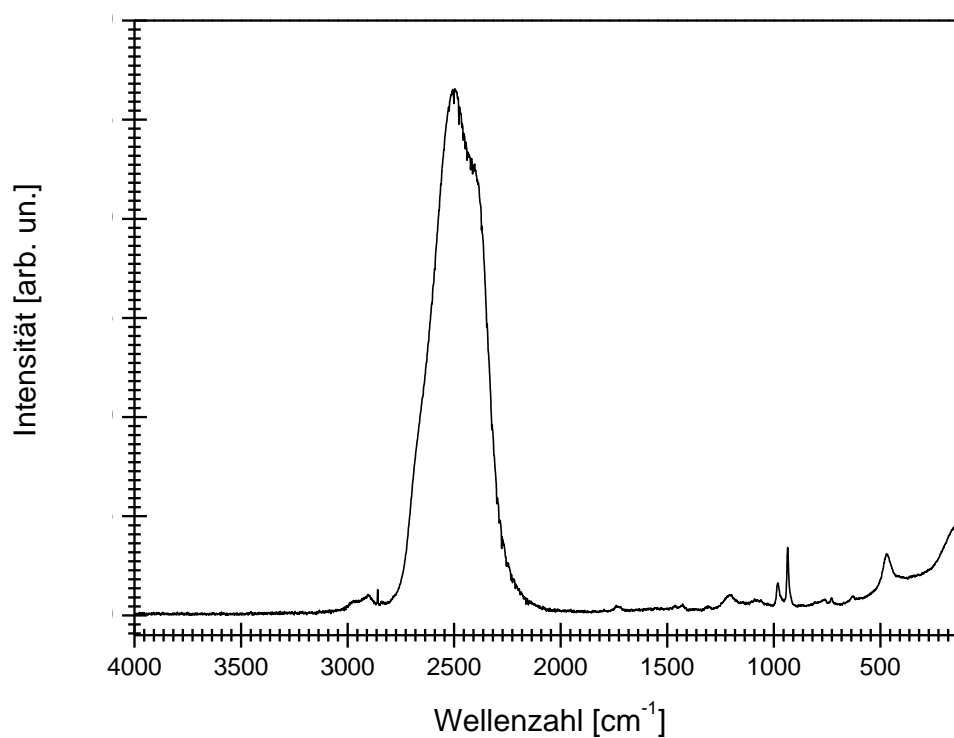
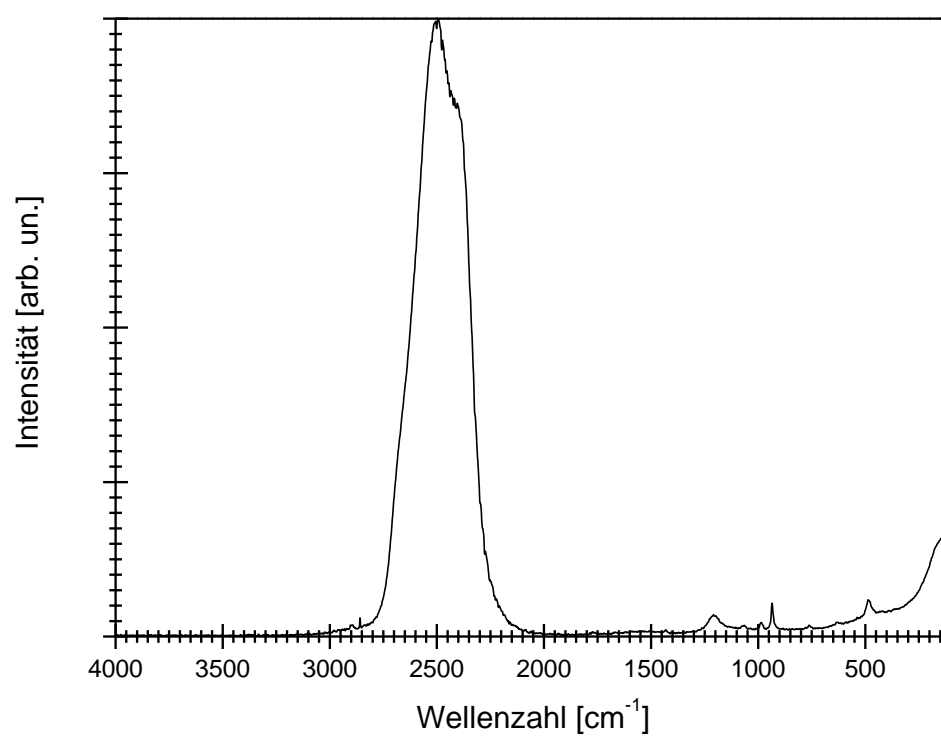
**Abbildung 7-7:** UV/Vis-Spektrum aus der Reaktionslösung von H<sub>5</sub>bpmg (Bild oben) und H<sub>3</sub>pmg (Bild unten) mit FeSO<sub>4</sub>, NaOH und NO.



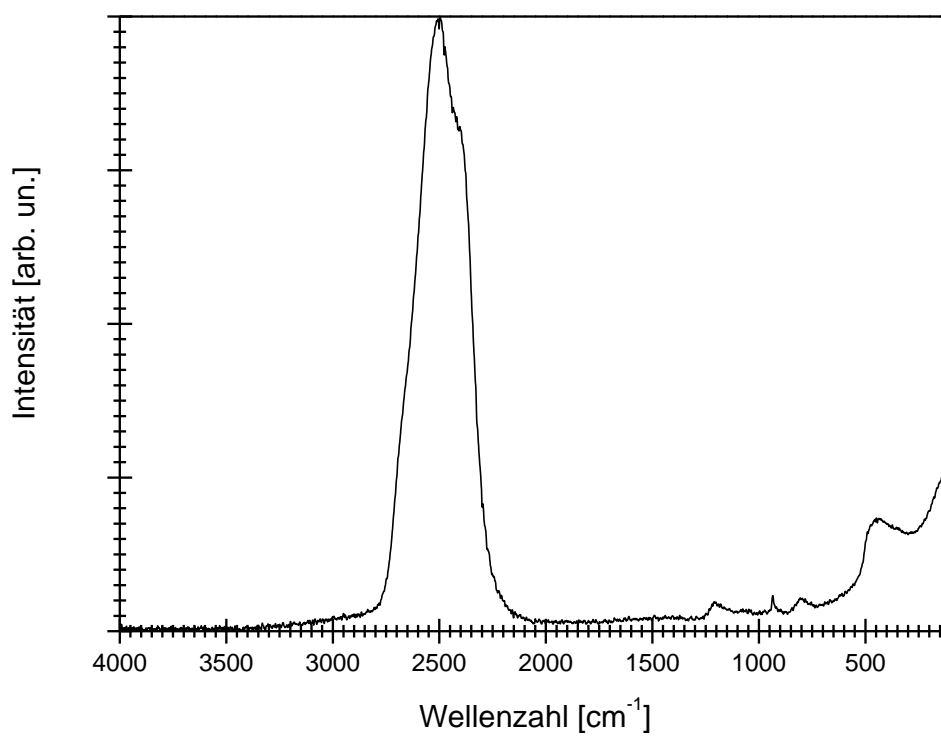
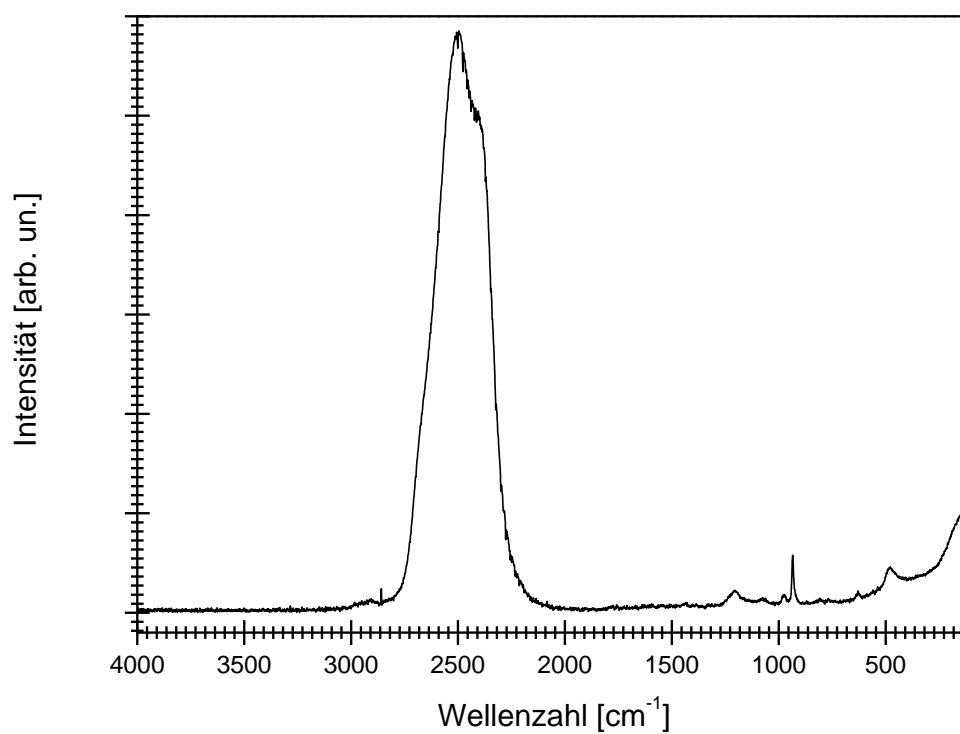
**Abbildung 7-8:** UV/Vis-Spektrum aus der Reaktionslösung von  $H_4edbmp$  (Bild oben) und  $H_{10dtpmp}$  (Bild unten) mit  $FeSO_4$ ,  $NaOH$  und  $NO$ .



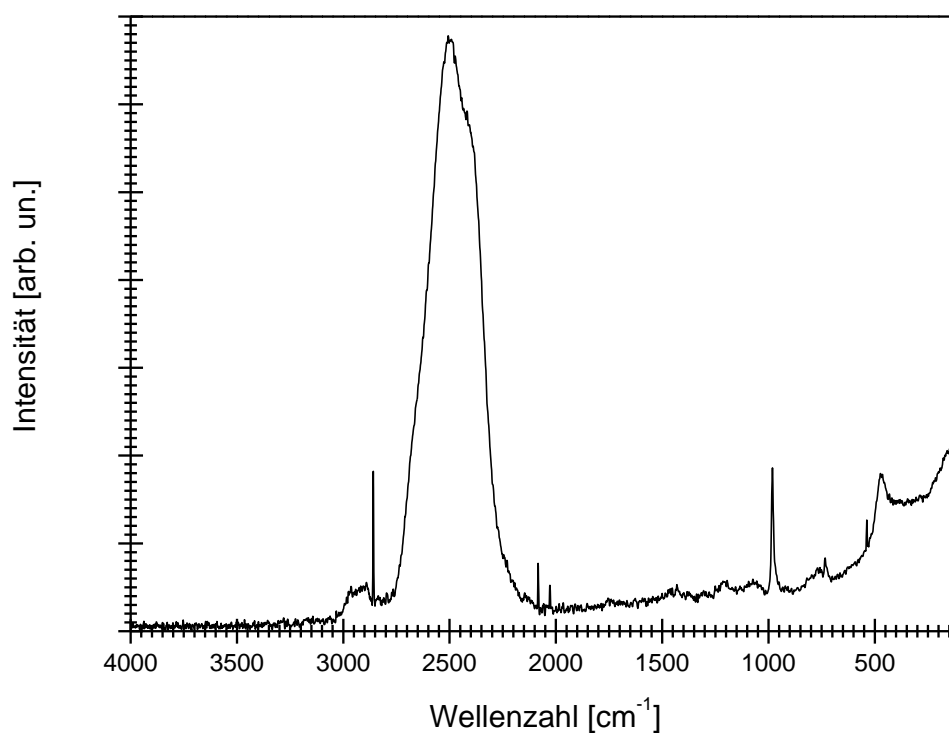
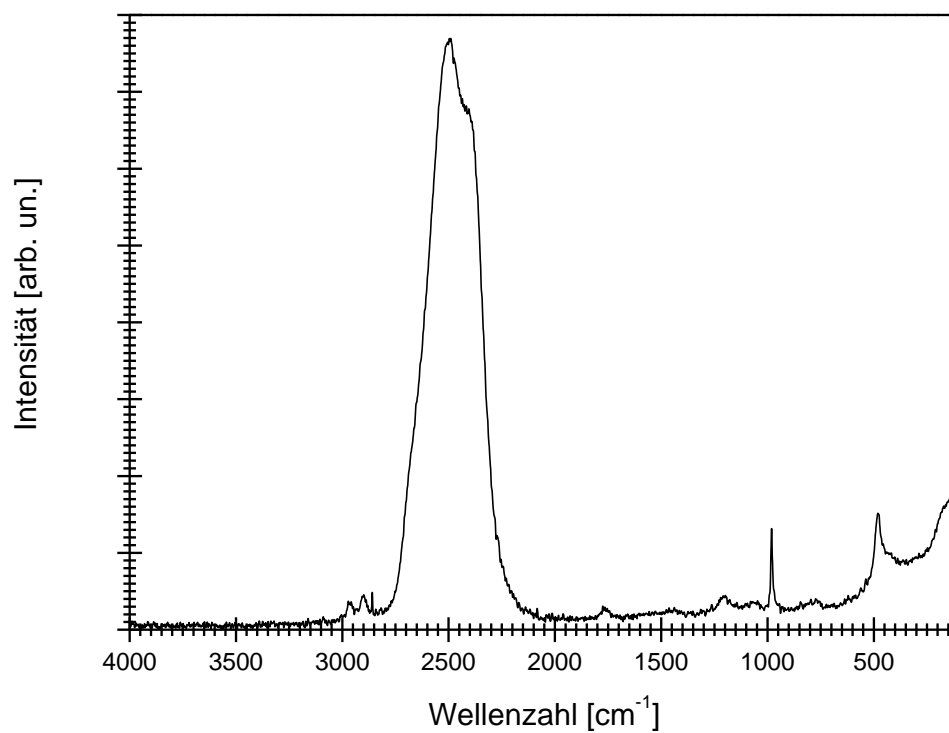
**Abbildung 7-9:** UV/Vis-Spektrum aus der Reaktionslösung von  $H_4pmida$  (Bild oben) und  $H_4ibmp$  (Bild unten) mit  $FeSO_4$ ,  $NaOH$  und  $NO$ .



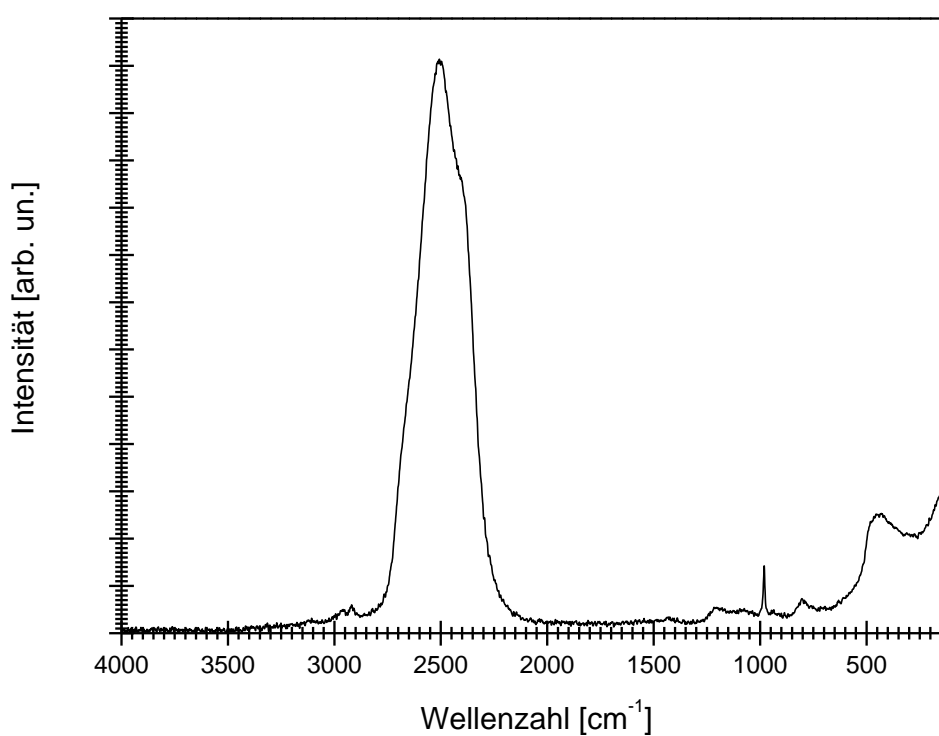
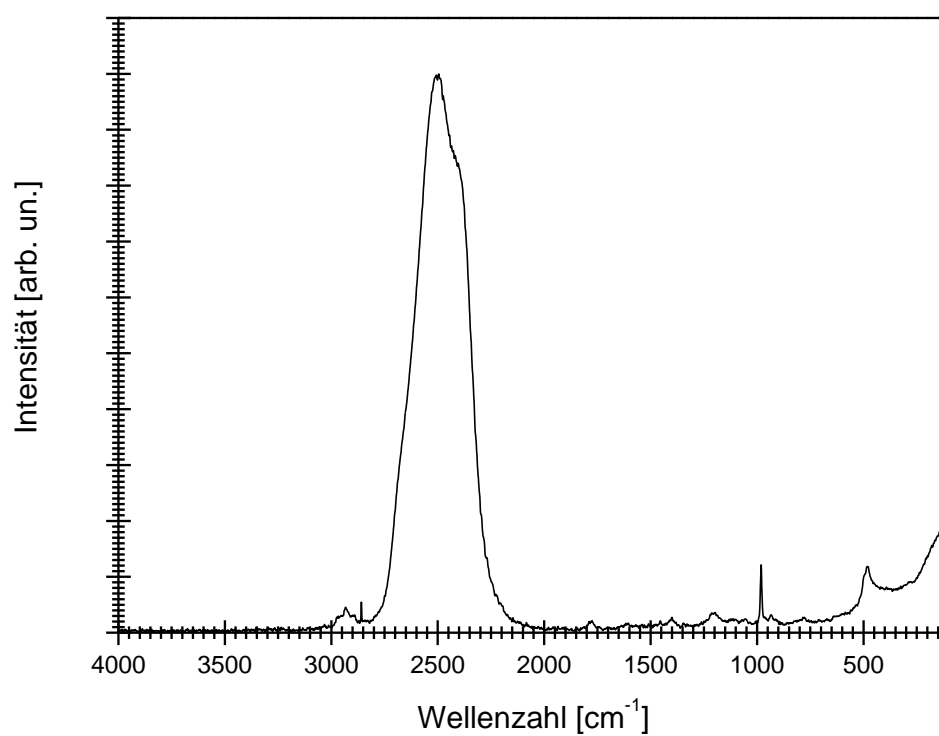
**Abbildung 7-10:** Raman-Spektrum aus der Reaktionslösung von H<sub>6</sub>ntmp (Bild oben) und H<sub>8</sub>edtmp (Bild unten) mit FeSO<sub>4</sub>, NaOH und NO.



**Abbildung 7-11:** Raman-Spektrum aus der Reaktionslösung von  $\text{H}_3\text{bpmg}$  (Bild oben) und  $\text{H}_3\text{pmg}$  (Bild unten) mit  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  und  $\text{NO}$ .



**Abbildung 7-12:** Raman-Spektrum aus der Reaktionslösung von H<sub>4</sub>edbmp (Bild oben) und H<sub>10</sub>dtpmp (Bild unten) mit FeSO<sub>4</sub>, NaOH und NO.



**Abbildung 7-13:** Raman-Spektrum aus der Reaktionslösung von H<sub>4</sub>pmida (Bild oben) und H<sub>4</sub>ibmp (Bild unten) mit FeSO<sub>4</sub>, NaOH und NO.



## 7.2. Kristallographischer Anhang

**Tabelle 7-1:** Kristallographische Daten von  $\text{Na}_3[\text{FeP}_3\text{O}_{10}](\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (**1**) und  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{ntmp})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (**3**).

	<b>1</b>	<b>3</b>
Summenformel	$\text{FeH}_{24}\text{Na}_3\text{O}_{22}\text{P}_3$	$\text{C}_3\text{H}_{42}\text{Co}_2\text{N}_8\text{O}_{16}\text{P}_3$
$M_r/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	593,92	657,21
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	14,6899(14)	10,9622(2)
$b/\text{\AA}$	9,1988(7)	7,09290(10)
$c/\text{\AA}$	15,0446(14)	31,8071(6)
$\beta/^\circ$	90,210(3)	99,2700(10)
$V/\text{\AA}^3$	2033,0(3)	2440,82(7)
$Z$	4	4
$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,940	1,788
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1,141	1,637
Kristallgröße/mm	$0,151 \times 0,050 \times 0,049$	$0,100 \times 0,020 \times 0,010$
Temperatur/K	100(2)	100(2)
Diffraktometer	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture
Strahlung	Mo- $K_\alpha$	Mo- $K_\alpha$
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2,5	2,5
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	2,708–25,02	3,152–26,38
Reflexe für Metrik	115	9990
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	Multi-Scan
Transmissionsfaktoren	0,6661–0,7452	0,6983–0,7454
Reflexe gemessen	17906	42163
unabh. Reflexe	3581	4985
$R_{\text{int}}$	0,0587	0,0376
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,0423	0,0295
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2878	4422
$x; y$ (Wichtung)	0,0275; 1,3776	0,0173; 3,0367
Verfeinerung	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
Parameter	334	387
restraints	36	3
$R(F_{\text{obs}})$	0,0286	0,0266
$R_w(F^2)$	0,0681	0,0583
$S$	1,049	1,066
shift/error <sub>max</sub>	0,001	0,002
max. Restdichte/ $\text{e} \text{\AA}^{-3}$	0,366	0,450
min. Restdichte/ $\text{e} \text{\AA}^{-3}$	–0,351	–0,314

<sup>a</sup> Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

**Tabelle 7-2:** Kristallographische Daten von Ethylendiamin-*N, N*-bis(methylenphosphonsäure) (**2**) und Na<sub>10</sub>[Fe<sub>2</sub>(edtmp)<sub>2</sub>] · 44 H<sub>2</sub>O (**4**).

	<b>2</b>	<b>4</b>
Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>106</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Na <sub>10</sub> O <sub>68</sub> P <sub>8</sub>
$M_r/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	248,11	1984,36
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	7,6559(2)	14,0189(7)
$b/\text{\AA}$	7,9348(2)	18,0091(9)
$c/\text{\AA}$	8,2842(3)	18,6577(9)
$\alpha/^\circ$	80,646(1)	63,8938(14)
$\beta/^\circ$	69,585(1)	68,5187(15)
$\gamma/^\circ$	87,229(1)	69,7188(16)
$V/\text{\AA}^3$	465,35(2)	3837,9(3)
$Z$	2	2
$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,771	1,717
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0,477	0,725
Kristallgröße/mm	0,100 × 0,040 × 0,020	0,300 × 0,020 × 0,010
Temperatur/K	100(2)	100(2)
Diffraktometer	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture
Strahlung	Mo- $K_\alpha$	Mo- $K_\alpha$
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2,5	2,5
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3,146–27,49	2,269–26,45
Reflexe für Metrik	6555	9483
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	Multi-Scan
Transmissionsfaktoren	0,9339–0,9705	0,7006–0,7454
Reflexe gemessen	10080	92990
unabh. Reflexe	2127	15707
$R_{\text{int}}$	0,0337	0,0491
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,0331	0,0492
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1960	13212
$x; y$ (Wichtung)	0,0227; 0,4824	0,0437; 12,2977
Verfeinerung	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
Parameter	133	1193
<i>restraints</i>	1	130
$R(F_{\text{obs}})$	0,0279	0,0464
$R_w(F^2)$	0,0738	0,1136
$S$	1,080	1,017
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0,001	0,001
max. Restdichte/e $\text{\AA}^{-3}$	0,420	2,246
min. Restdichte/e $\text{\AA}^{-3}$	–0,364	–1,345

<sup>a</sup> Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

**Tabelle 7-3:** Kristallographische Daten von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{bicin})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**5**) und  $[\text{Fe}_{12}(\mu_4\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4(\mu_4\text{-theed})_4(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (**6**).

	<b>5</b>	<b>6</b>
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{FeN}_2\text{O}_9$	$\text{C}_{40}\text{H}_{98}\text{Fe}_{12}\text{N}_8\text{O}_{71}\text{S}_4$
$M_r/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	398,20	2625,70
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	19,2969(6)	13,9816(4)
$b/\text{\AA}$	12,0751(4)	33,7223(11)
$c/\text{\AA}$	7,1208(2)	21,0742(8)
$\beta/^\circ$	100,532(1)	107,7501(14)
$V/\text{\AA}^3$	1631,28(9)	9463.3(6)
$Z$	4	4
$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,621	1,843
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0,975	1,986
Kristallgröße/mm	$0,100 \times 0,080 \times 0,040$	$0,100 \times 0,100 \times 0,010$
Temperatur/K	100(2)	103(2)
Diffraktometer	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture
Strahlung	Mo- $K_\alpha$	Mo- $K_\alpha$
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2,5	2,5
$\vartheta$ -Bereich/ $^\circ$	3,221–27,13	3,156–26,38
Reflexe für Metrik	9936	9959
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	Multi-Scan
Transmissionsfaktoren	0,6374–0,7455	0,6553–0,7454
Reflexe gemessen	24046	173076
unabh. Reflexe	3593	19308
$R_{\text{int}}$	0,0344	0,0776
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,0293	0,1191
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2938	12040
$x; y$ (Wichtung)	0,0150; 1,9285	0,0410; 89,4266
Verfeinerung	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
Parameter	223	1258
<i>restraints</i>	3	21
$R(F_{\text{obs}})$	0,0313	0,0726
$R_w(F^2)$	0,0702	0,1744
$S$	1,095	1,023
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0,001	0,001
max. Restdichte/ $\text{e} \text{\AA}^{-3}$	0,332	1,777
min. Restdichte/ $\text{e} \text{\AA}^{-3}$	–0,488	–1,329

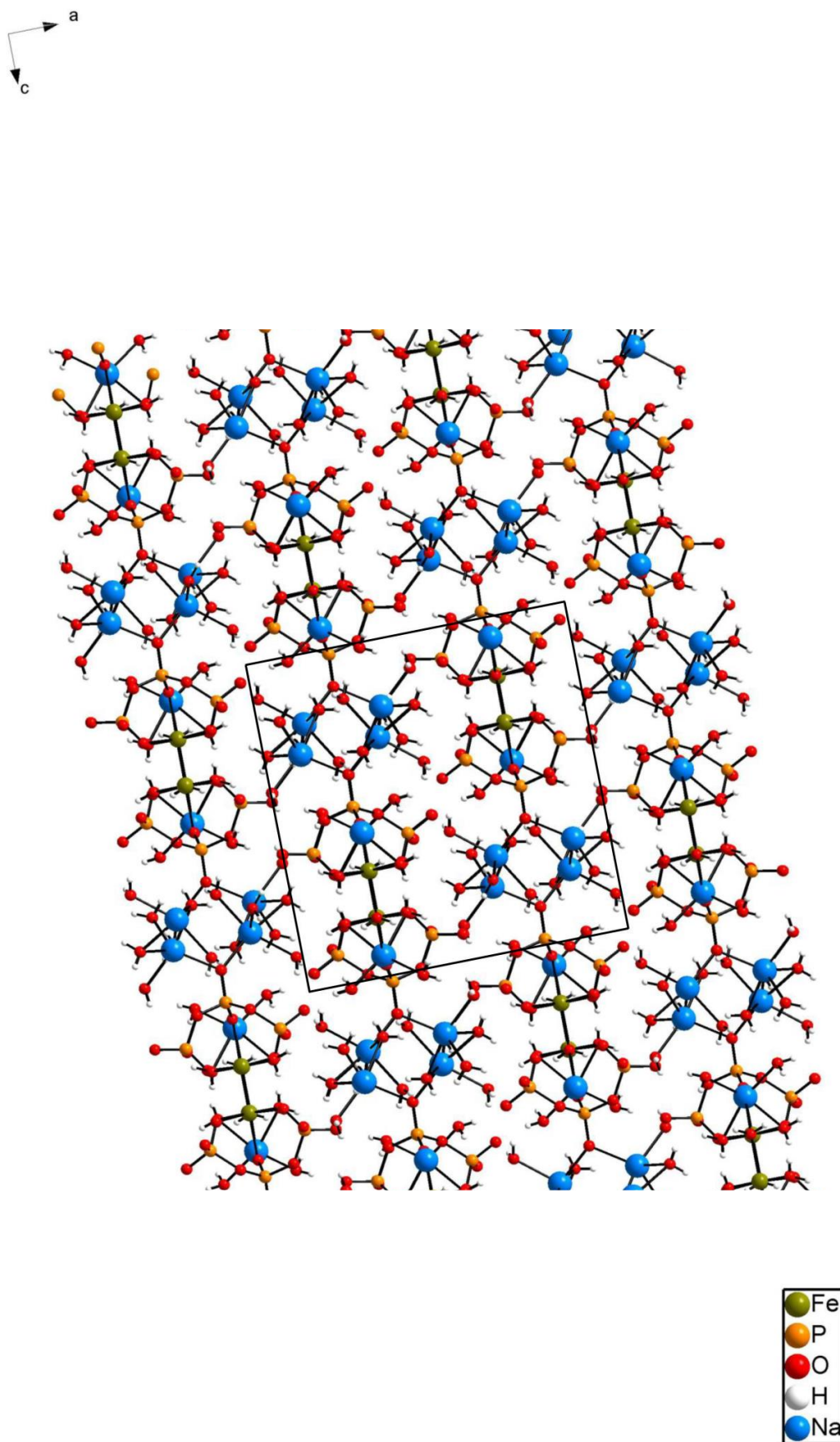
<sup>a</sup> Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

**Tabelle 7-4:** Kristallographische Daten von  $\text{Na}_{10}[\text{Fe}(\text{Hhedp})_3] \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (**A**) und  $\text{Na}_{24}[\text{Fe}_8(\text{ntmp})_8] \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (**B**).

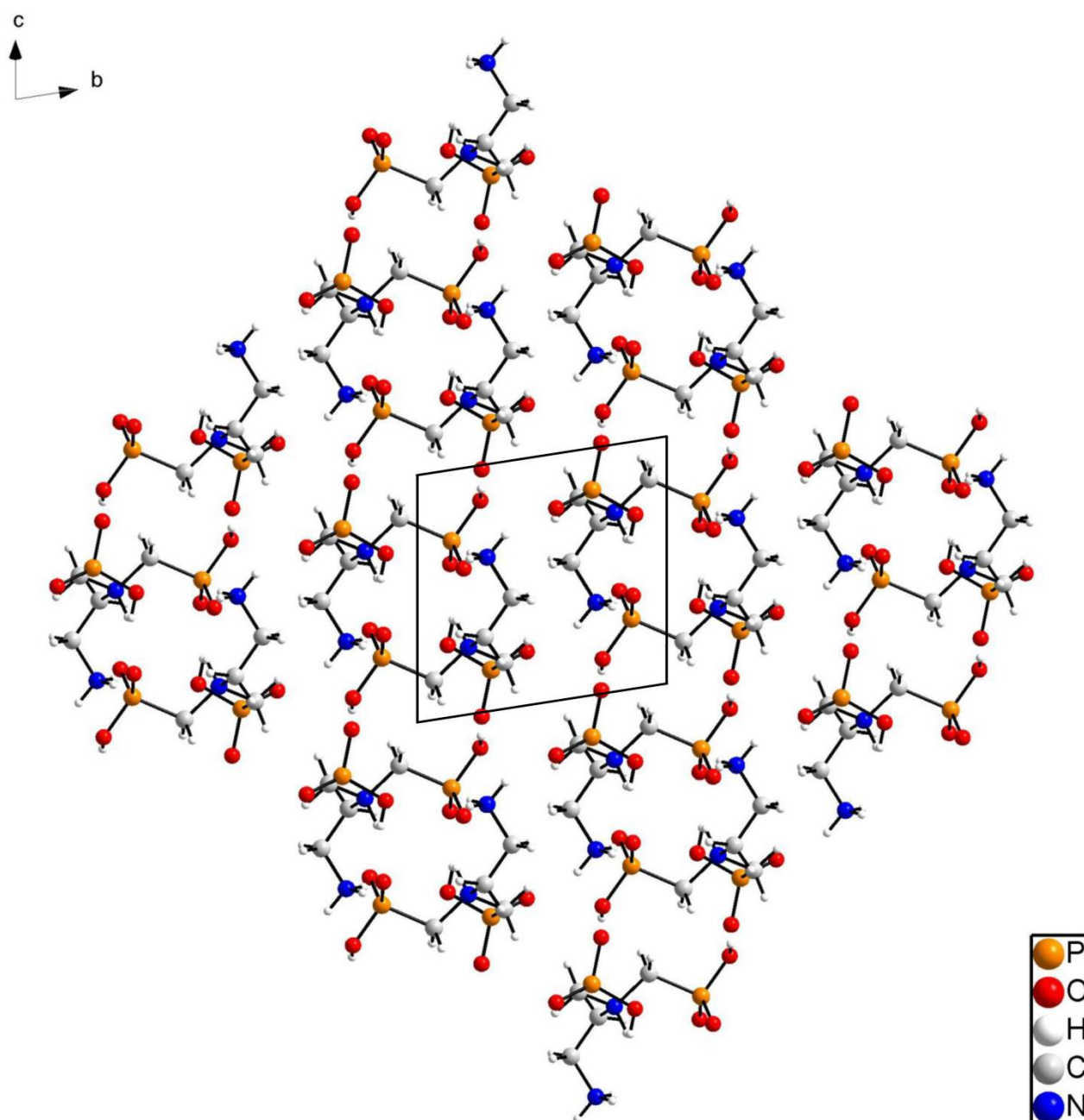
	<b>A</b>	<b>B</b>
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{24}\text{FeNa}_{10}\text{O}_{48,41}\text{P}_6$	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{Fe}_8\text{N}_8\text{Na}_{24}\text{O}_{152}\text{P}_{24}$
$M_r/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1342,30	398,20
Kristallsystem	hexagonal	tetragonal
Raumgruppe	$P\bar{3}$	$P4_212$
$a/\text{\AA}$	17,9073(8)	35,1958(5)
$c/\text{\AA}$	8,8629(4)	20,5687(7)
$V/\text{\AA}^3$	2461,3(2)	25479,4(11)
$Z$	2	4
$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,811	1,205
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0,712	0,721
Kristallgröße/mm	$0,100 \times 0,050 \times 0,040$	$0,100 \times 0,050 \times 0,020$
Temperatur/K	293(2)	293(2)
Diffraktometer	'Bruker D8Venture'	'Bruker D8Venture'
Strahlung	Mo- $K_\alpha$	Mo- $K_\alpha$
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2,5	2,5
$\vartheta$ -Bereich/ $^\circ$	3,234–27,16	3,155–25,84
Reflexe für Metrik	9647	9145
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	Multi-Scan
Transmissionsfaktoren	0,7102–0,7455	0,7012–0,7453
Reflexe gemessen	56581	677373
unabh. Reflexe	3654	24174
$R_{\text{int}}$	0,0704	0,0845
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,0231	0,0298
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3236	21088
$x; y$ (Wichtung)	0,0774; 28,3924	0,1725; 126,4044
Verfeinerung	<sup>a</sup>	<sup>c</sup>
Flack-Parameter		0,25(3)
Parameter	208	1085
<i>restraints</i>	10	0
$R(F_{\text{obs}})$	0,0882	0,0937
$R_w(F^2)$	0,2204	0,2757
$S$	1,092	1,056
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0,001	0,259
max. Restdichte/ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	2,010	2,308
min. Restdichte/ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	–1,384	–1,187

<sup>a</sup> Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

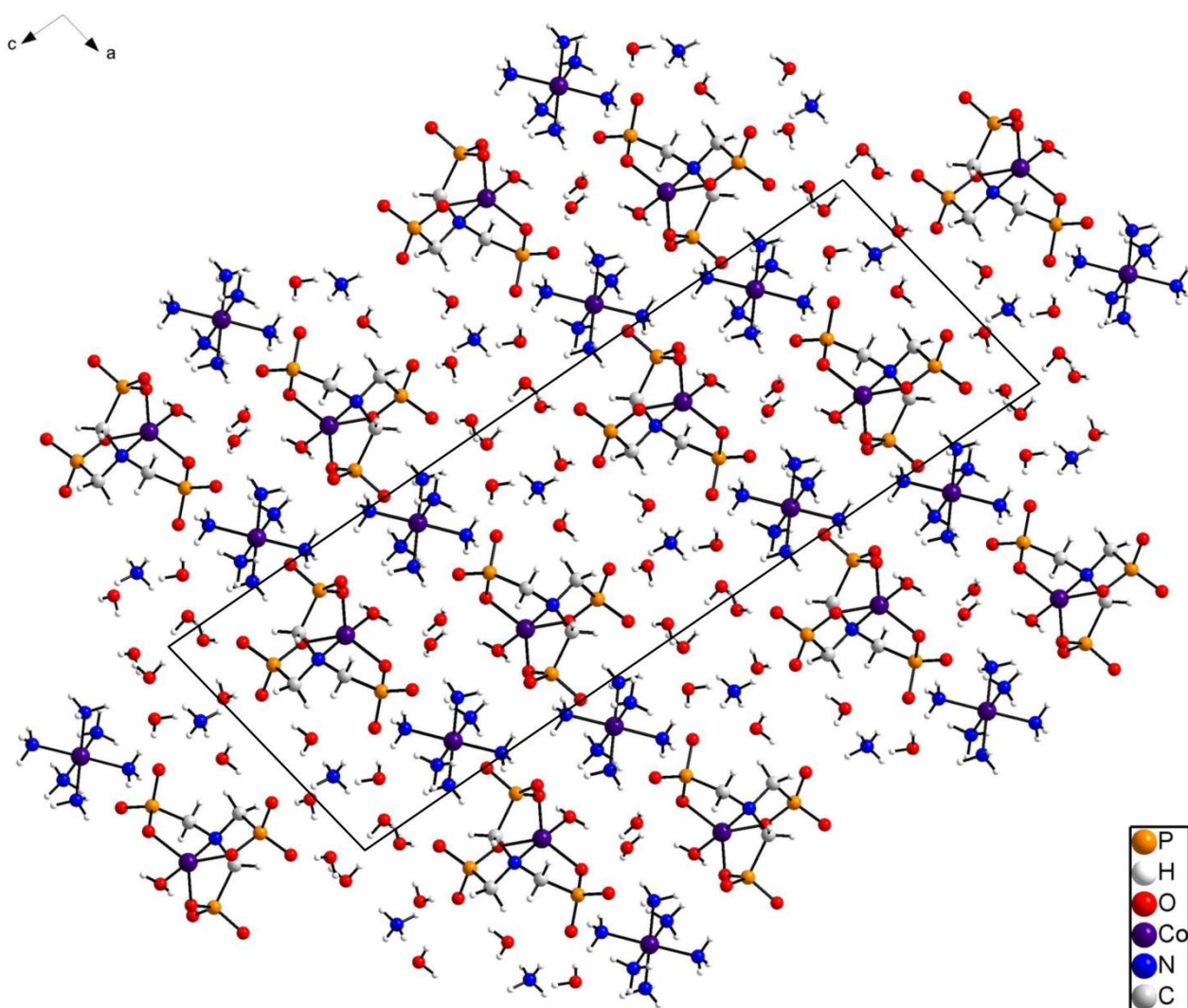
<sup>c</sup> Als Inversionszwilling verfeinert, die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen H-Atome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.



**Abbildung 7-14:** DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (1); Blickrichtung entlang  $[0\bar{1}0]$ .

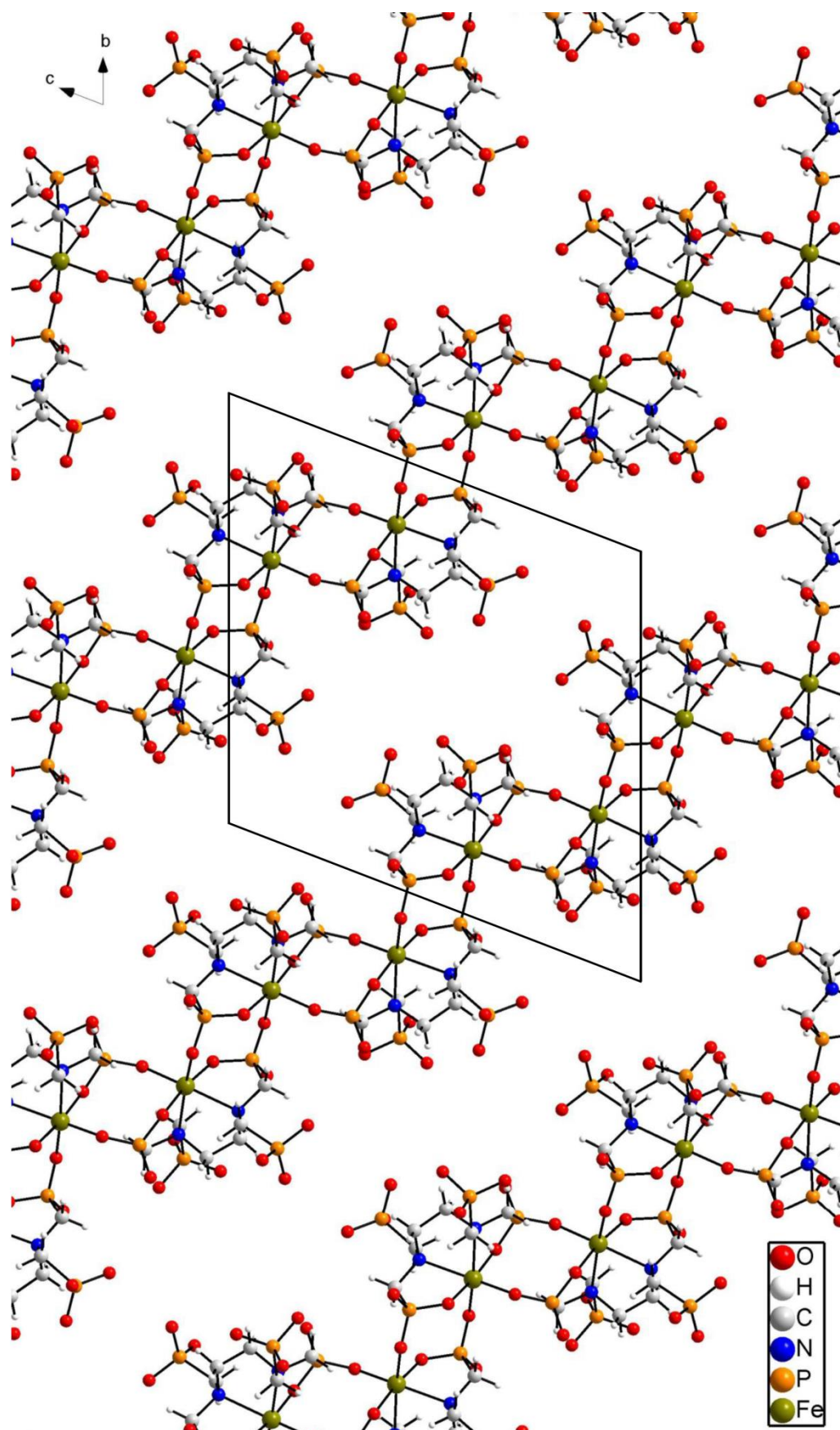


**Abbildung 7-15:** DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von Ethylendiamin-*N,N*-bis(methylenphosphonsäure) (2); Blickrichtung entlang  $[\bar{1}00]$ .



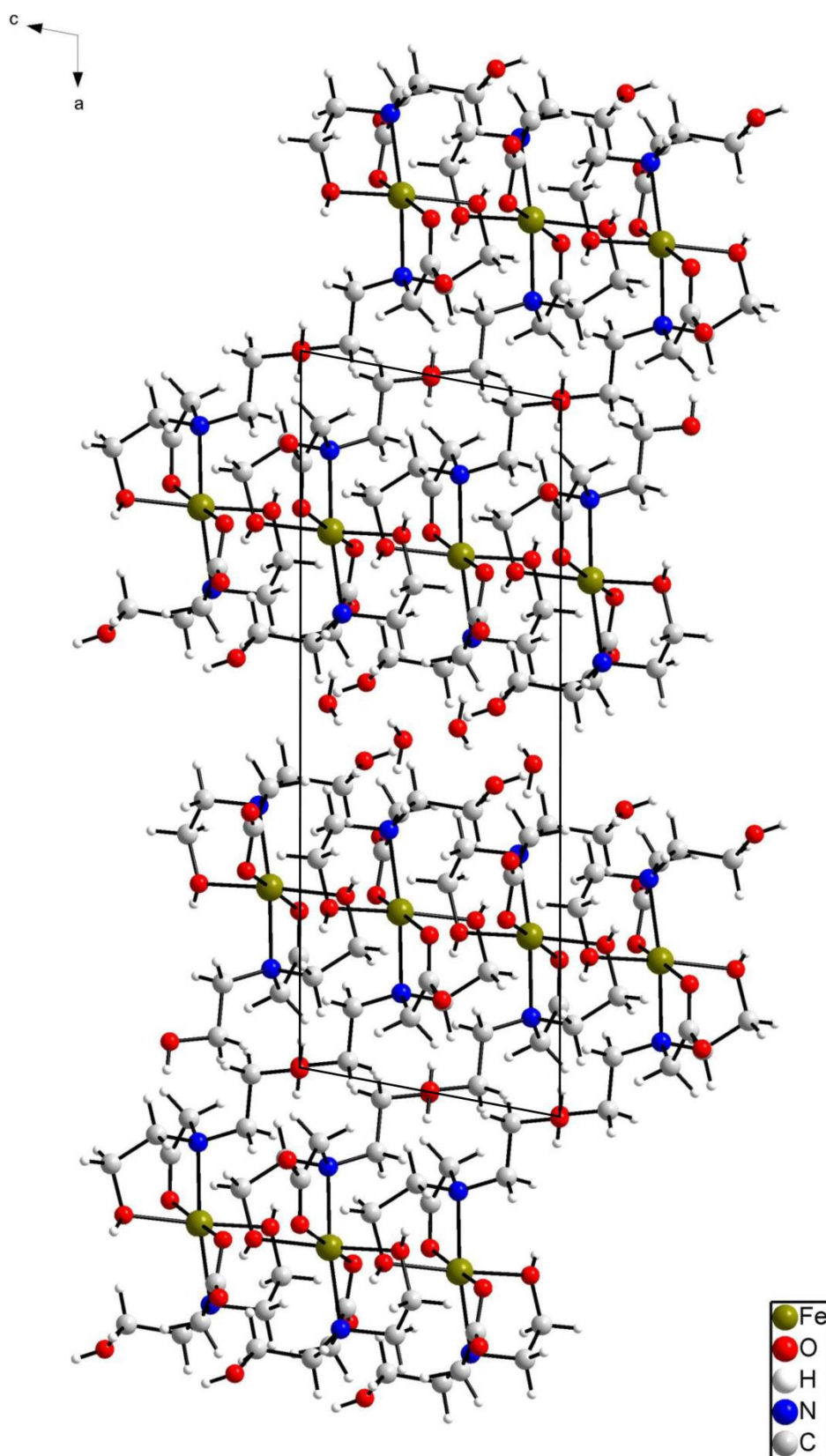
**Abbildung 7-16:** DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{ntmp})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (3); Blickrichtung entlang  $[0\bar{1}0]$ .



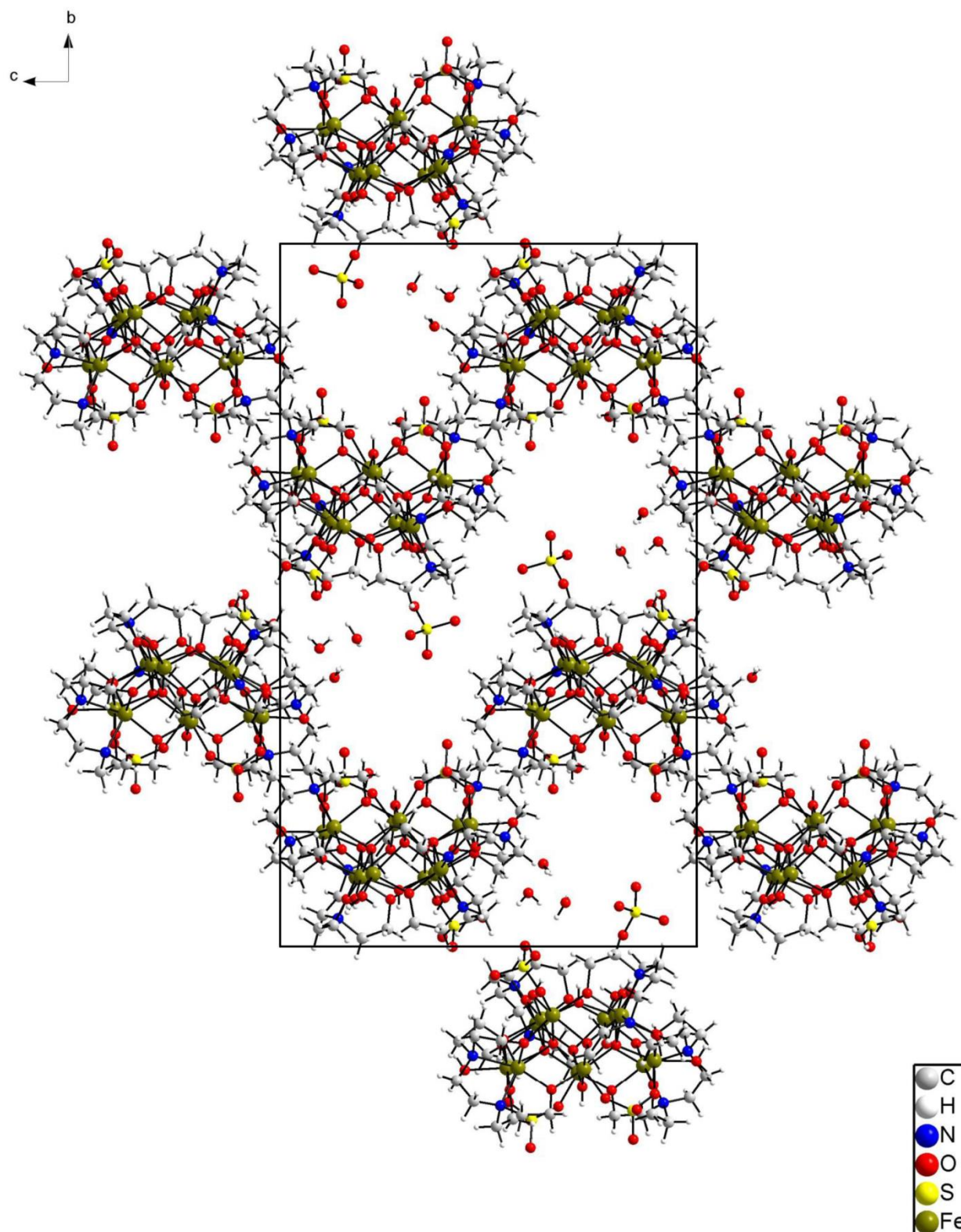


**Abbildung 7-17:** DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von  $\text{Na}_{10}[\text{Fe}_2(\text{edtmp})_2] \cdot 44 \text{H}_2\text{O}$  (4); Blickrichtung entlang  $[\bar{1}00]$ ; Natrium-Kationen sowie Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht weggelassen.



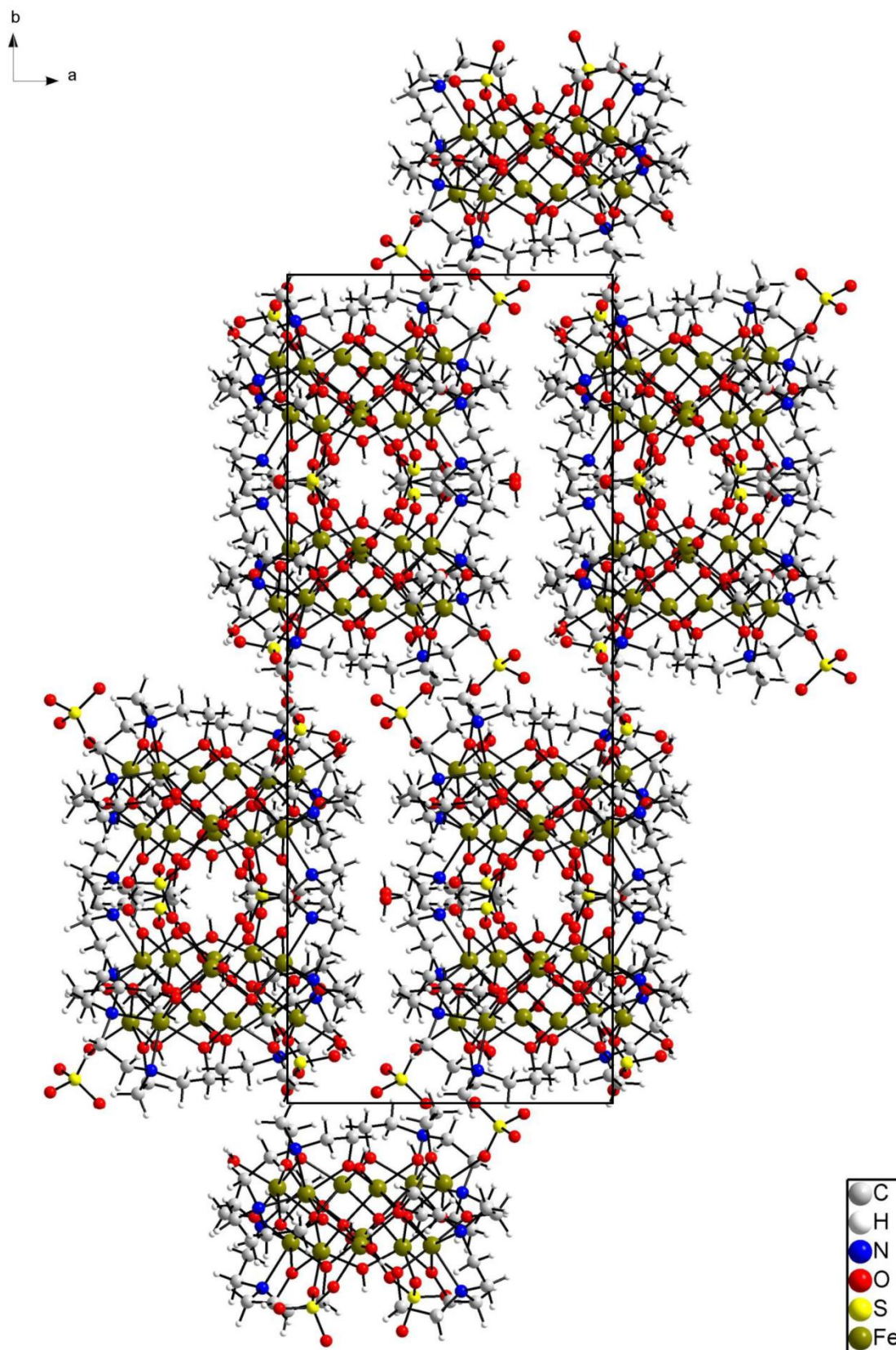


**Abbildung 7-18:** DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{bicin})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (5). Blickrichtung entlang  $[0\bar{1}0]$ .

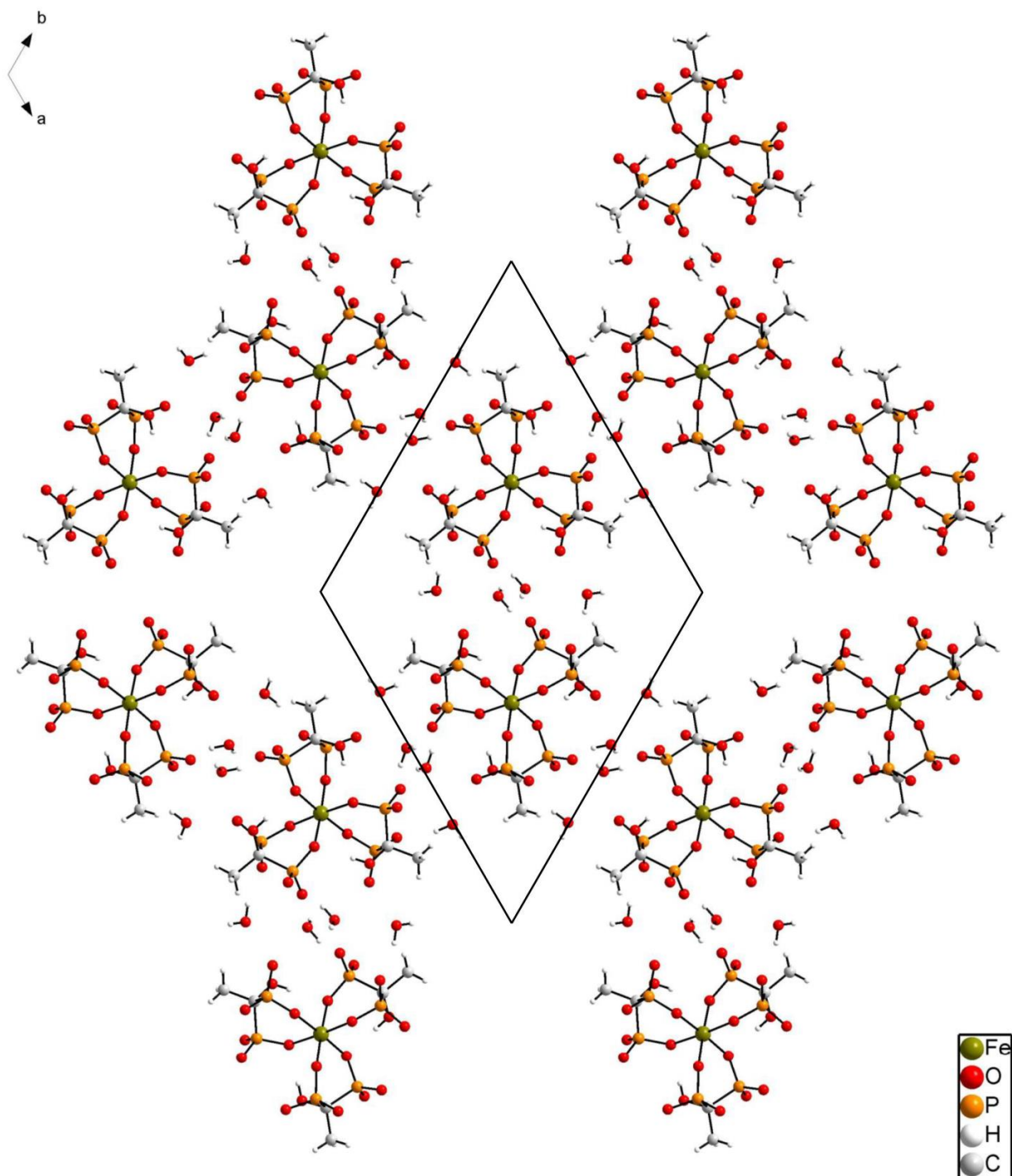


**Abbildung 7-19:** DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von  $[\text{Fe}_{12}(\mu_4\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4(\mu_4\text{-theed})_4(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (6); Blickrichtung entlang  $[\bar{1}00]$ ; zur besseren Übersicht sind nur wenige Lösemittelmoleküle abgebildet.

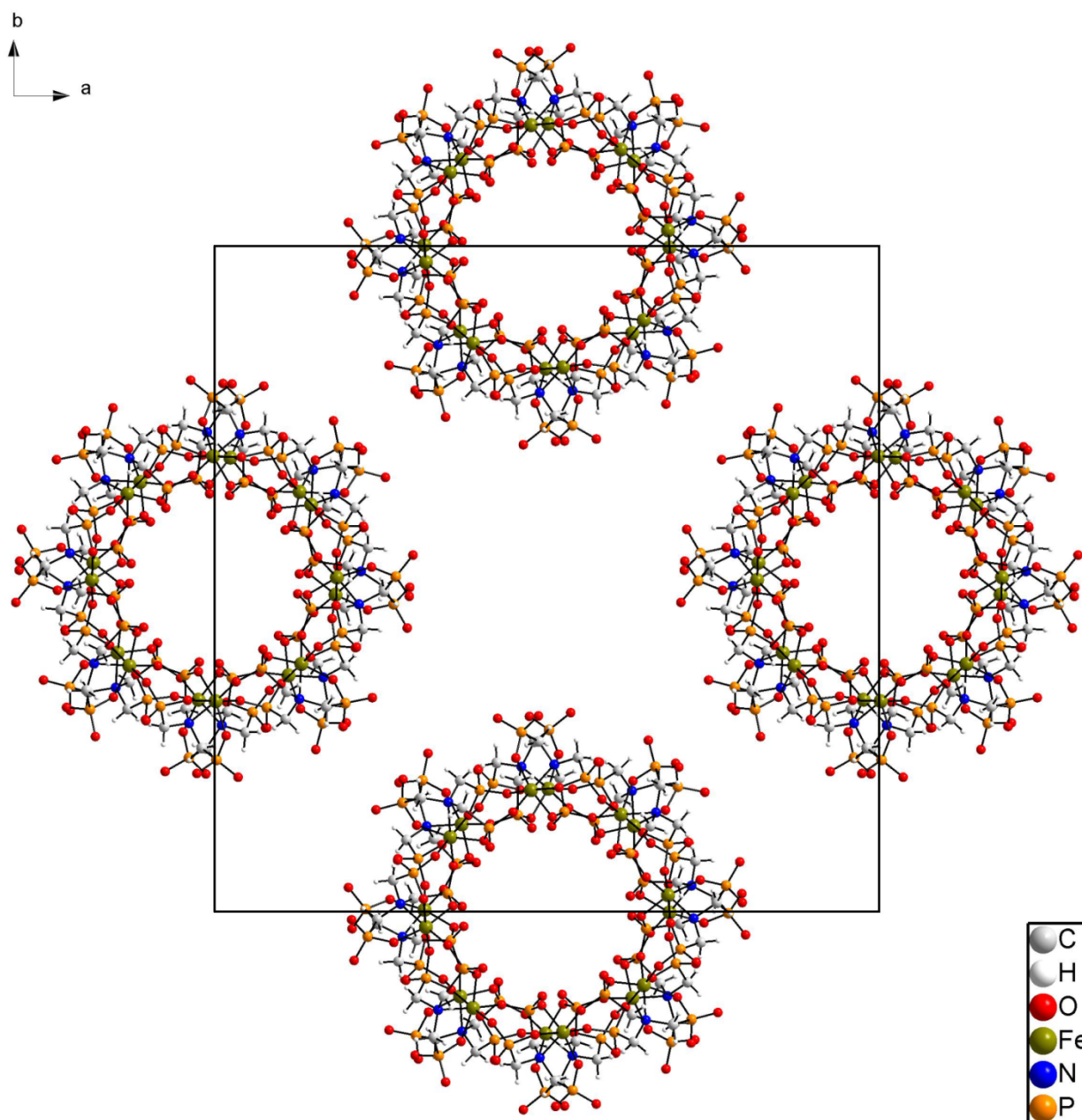




**Abbildung 7-20:** DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von  $[\text{Fe}_{12}(\mu_4\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4(\mu_4\text{-theed})_4(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (6); Blickrichtung entlang  $[00\bar{1}]$ ; zur besseren Übersicht sind nur wenige Lösemittelmoleküle abgebildet.



**Abbildung 7-21:** DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von  $\text{Na}_{10}[\text{Fe}(\text{Hhedp})_3] \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (A); Blickrichtung entlang  $[00\bar{1}]$ ; Natrium-Kationen und fehlgeordnete Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht weggelassen.



**Abbildung 7-22:** DIAMOND-Darstellung der Elementarzelle von  $\text{Na}_{24}[\text{Fe}_8(\text{ntmp})_8] \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (B); Blickrichtung entlang  $[00\bar{1}]$ ; Natrium-Kationen und Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 102. Auflage, **2007**, 743 ff., 794 ff., 804 ff.
- [2] F. Krafft, *Angew. Chem.* **1969**, 17–18, 634–645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, 8, 660–671.
- [3] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie – Das Basiswissen der Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart – New York, 8. Auflage, **2003**.
- [4] M. Ruck, D. Hoppe, G. Seifert, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7788–7792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7616–7619.
- [5] E. J. Griffith, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78(16), 3867–3870.
- [6] F. Leutwyler, *Zur Kenntnis der polymeren Metaphosphorsäuren*, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, **1941**.
- [7] H. Grunze, E. Thilo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 281, 262–283.
- [8] H. Grunze, E. Thilo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 281, 284–292.
- [9] E. Thilo, I. Grunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, 290(5–6), 209–222.
- [10] M. Montag, P. Müller, C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 662–664.
- [11] J. Lesage *et al.*, *Solid State Sci.* **2004**, 6, 697–703.
- [12] A. Lamhamdi *et al.*, *Acta Crystallogr.* **2011**, E67, i37–i38.
- [13] A. A. Tahiri *et al.*, *Acta Crystallogr.* **2003**, E59, i50–i52.
- [14] A. A. Tahiri *et al.*, *Acta Crystallogr.* **2003**, E59, i68–i69.

- [15] A. A. Tahiri *et al.*, *Acta Crystallogr.* **2004**, *E60*, i3–i5.
- [16] R. Essehli, A. A. Tahiri, K. Fejvarova *Acta Crystallogr.* **2005**, *C61*, i120–i124.
- [17] J. Yang, X. Zhang, Y.-X. Huang, *Acta Crystallogr.* **2012**, *E68*, i47–i48.
- [18] T. Yang, G. Li, N. Toyota, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*(7), 2342–2344.
- [19] E. V. Murashova, N. N. Chundinova, *Inorg. Mat.* **2000**, *36*(12), 1271–1276.
- [20] H. Assaoudi, I. S. Butler, F. Bélanger-Gariépy, *J. Chem. Crystallogr.* **2005**, *35*(1), 49–59.
- [21] V. Lutsko, G. Johansson, *Acta Chem. Scand.* **1984**, *A38*, 663–669.
- [22] M. T. Averbuch, J. C. Guitel, *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 1613–1615.
- [23] J.-X. Mi, H. Borrmann, J.-T. Zhao, *Z. Kristallogr.* **2003**, *218*, 169–170.
- [24] N. Anisimova, M. Bork, M. Meisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1069–1074.
- [25] E. A. Merritt, R. D. Cornelius, W. W. Cleland, *Biochemistry* **1978**, *17*(16), 3274–3278.
- [26] M. T. Averbuch, J. C. Guitel, *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 1670–1673.
- [27] M. T. Averbuch, A. Durif, J. C. Guitel, *Acta Crystallogr.* **1975**, *B31*, 2482–2486.
- [28] M. M. Taqui Khan, P. Rabindra Reddy, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 1427–1433.
- [29] K. Azzaoui, R. Essehli, K. Fejvarova, *Int. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1–6.
- [30] M. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*(8), 2048–2050.
- [31] G. Kura, S. Ohashi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 1151–1155.
- [32] M. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 3766–3769.
- [33] G. Kura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 2857–2860.



- [34] G. Kura, *Polyhedron* **1987**, 6(3), 531–533.
- [35] G. Kura, *Polyhedron* **1987**, 6(10), 1863–1867.
- [36] Y. Miyazaki, G. Kura, H. Sakashita, *J. Chem. Soc.* **1996**, 92(19), 3587–3591.
- [37] D. L. Barney, J. W. Gryder, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3195–3198.
- [38] R. Gupta, S. A. Rayeeny, H. N. Bhargava, *Polymer Degradation Stability*, **1995**, 50, 183–188.
- [39] L. B. Rubin, *Anal. Lett.* **1984**, 17(A11), 1259–1267.
- [40] N. Yoza, N. Ueda, S. Nakashima, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 348, 633–638.
- [41] K. Hemelsoet, F. Van Durme, M. Waroquier, *J. Phys. Chem.* **2010**, 114, 2864–2873.
- [42] M. Nguyen, M. Al-Abdul-Wahid, G. Lorigan, *Molecules* **2015**, 20, 11236–11256.
- [43] J. S. Kittredge, E. Roberts, *Science* **1969**, 164, 37–42.
- [44] G. P. Horsman, D. L. Zechel, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 5704–5783.
- [45] E. Bowman, M. McQueney, D. Dunaway-Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5575–5576.
- [46] J. Goura, V. Chandrasekhar, *Chem. Rev.* **2015**, 115(14), 6854–6965.
- [47] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag, Berlin – Heidelberg, 3. Auflage, **2004**.
- [48] E. Climent, T. Dropa, K. Rurack, *Sensors Actuators* **2017**, B 246, 1056–1065.
- [49] T. Satoh, M. Tachikawa, Y. Seto, *Anal. Chim. Acta* **2015**, 865, 39–52.
- [50] M. Verma, R. Chandra, V. K. Gupta, *J. Mol. Liquids* **2016**, 215, 285–292.
- [51] E. D. Clercq, A. Holý, *Nat. Rev. Drug Discov.* **2005**, 4, 928–940.



- [52] Y.-Z. Zheng, M. Evangelisti, R. E. P. Winpenny, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1057–1065.
- [53] V. Baskar, K. Gopal, R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4747–4750.
- [54] J. Goura, J. Liu, V. Chandrasekhar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4342–4348.
- [55] C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1466–1496.
- [56] R. A. Coxall, S. Harris, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2349–2356.
- [57] E. I. Tolis, M. Helliwell, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3804–808.
- [58] S. Khanra, M. Helliwell, R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.* **2009**, 6166–6174.
- [59] E. I. Tolis, L. P. Engelhardt, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8961–8968.
- [60] M. C. Beavers, A. V. Prosverin, A. F. Richards, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1670–1672.
- [61] J. Goura, P. Bag, V. Chandrasekhar, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8147–8154.
- [62] A. Zavras, J. A. Fry, A. F. Richards, *Cryst. Eng. Comm.* **2011**, *13*, 3551–3561.
- [63] R. Murugavel, S. Shanmugan, *Dalton Trans.* **2008**, 5358–5367.
- [64] K. Gopal, F. Tuna, R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12044–12047.
- [65] S. Konar, N. Bhuvanesh, A. Clearfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9604–9605.
- [66] S. Khanra, S. Konar, R. E. P. Winpenny, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5338–5349.
- [67] H.-C. Yao, Y.-Z. Li, X.-Q. Xin, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2523–2529.
- [68] T. V. Mitkina, Y. Lan, A. Rothenberger, *Dalton Trans.* **2008**, 1136–1139.
- [69] S. Konar, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5573–5579.

- [70] H.-C. Yao, J.-J. Wang, X.-Q. Xin, *Chem. Commun.* **2006**, 1745–1747.
- [71] Z. YanZhen, R. E. P. Winpenny, *Sci. China Chem.* **2012**, 55, 910–913.
- [72] P. Ammala, J. D. Cashion, O. B. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 45, 1688–1690.
- [73] A. Ferguson, J. McGregor, M. Murrie, *Dalton Trans.* **2008**, 731–733.
- [74] R. Murugavel, N. Gogoi, R. Clérac, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 646–651.
- [75] M. McCann, E. Murphy, *Polyhedron* **1993**, 12, 1725–1731.
- [76] Y. Sun et al., *Inorg. Chim. Acta* **2017**, 457, 46–52.
- [77] R. J. Grabenstetter, O. T. Quimby, T. J. Flautt, *J. Phys. Chem.* **1967**, 71(18), 4194–4202.
- [78] V. A. Uchtman, R. A. Gloss, *J. Phys. Chem.* **1972**, 76(9), 1298–1304.
- [79] B. L. Barnett, L. C. Strickland, *Acta Crystallogr.* **1979**, B35, 1212–1214.
- [80] L.-M. Zheng, S.-L. Wang, X.-Q. Xin, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4618–4619.
- [81] J. Xiang et al., *J. Mol. Struc.* **2007**, 826, 143–149.
- [82] H. Tian, F. Tong, M.-J. Zheng, *New J. Chem.* **2013**, 37, 212–219.
- [83] M.-J. Zheng, J. Zhu, H. Tian, *Cryst. Eng. Comm.* **2013**, 15, 1445–1453.
- [84] H.-H. Song, L.-M. Zheng, X.-Q. Xin, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5024–5029.
- [85] J. J. Daly, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1967**, 212.
- [86] A. Cabeza, A. Guagliardi, M. A. G. Aranda, *J. Solid State Chem.* **2001**, 160, 278–286.
- [87] K. D. Demandis, S. D. Katarachia, M. Koutmos, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 254–258.
- [88] R. Fu, S. Hu, X. Wu, *J. Solid State Chem.* **2011**, 184, 159–163.

- [89] N. V. Somov, F. F. Chausov, *Struc. Org. Compds.* **2015**, 60(2), 210–216.
- [90] K. Sawada, T. Suzuki, K. Doi, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2687–2688.
- [91] B. Spiess, E. Harraka, P. Laugel, *Polyhedron* **1987**, 6(6), 1247–1249.
- [92] V. Deluchat, J.-C. Bollinger, C. Caullet, *Talanta* **1997**, 44, 897–907.
- [93] S. Lacour, V. Deluchat, B. Serpaud, *Talanta* **1998**, 46, 999–1009.
- [94] M. C. Zenobi, C. V. Luengo, E. H. Rueda, *Spectrochim. Acta* **2008**, A70, 270–276.
- [95] L. Guan, Y. Wang, *J. Sol. State Chem.* **2015**, 228, 9–13.
- [96] A. Cabeza, X. Ouyang, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **2002**, 41(9), 2325–2333.
- [97] J.-L. Song, R. K. Kremer, A. Clearfield, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 633–641.
- [98] D.-K. Cao, J. M. Clemente-Juan, L.-M. Zheng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1830–1837.
- [99] A. Matescu, A. Terzis, A. Salifoglou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1945–1956.
- [100] A. Matescu, P. Baran, A. Salifoglou, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 638–648.
- [101] M. Menelaou, A. Matescu, A. Salifoglou, *Polyhedron* **2011**, 30, 427–437.
- [102] H. Lou, C.-Q. Jiao, W.-Z. Li, *RSC Adv.* **2014**, 4, 49892–49899.
- [103] L. M. Shkol'nikova, E. K. Kolova, *Zh. Strukt. Khim.* **1982**, 23, 98–103.
- [104] F.-N. Shi, V. S. Amaral, T. Trindade, *J. Mol. Struc.* **2006**, 789, 200–208.
- [105] G. V. Polyanchuk, L. M. Shkol'nikova, S. S. Makarevich, *Zh. Strukt. Khim.* **1985**, 26, 109–113.
- [106] K. D. Demadis *et al.*, *Polyhedron* **2009**, 28, 3361–3367.
- [107] S. Chakraborty, H. D. Sarma, M. R. A. Pillai, *Nucl. Med. Commun.* **2002**, 23, 67–74.

- [108] W. S. Sheldrick, M. Morr, *Acta Crystallogr.* **1981**, B37, 733–734.
- [109] D. Heineke, S. J. Franklin, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2413–2421.
- [110] D. S. Sagatys, C. Dahlgren, J. M. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3404–3410.
- [111] M. Menelaou, M. Dakanali, A. Salifoglou, *Polyhedron* **2009**, 28, 3331–3339.
- [112] J. Sheals, P. Persson, B. Hedman, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4302–4309.
- [113] G.-F. Han, H.-Z. Luo, R.-G. Xiong, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1991–1995.
- [114] D. Kong, J. L. McBee, A. Clearfield, *Crystal Growth Design* **2005**, 5(2), 643–649.
- [115] R. van Eldik *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 491–501.
- [116] M. Wolf, *Synthesis, Characterization and Quantum-Chemical Analysis of {FeNO}<sup>7</sup> and {FeNO}<sup>9</sup> Compounds*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2016**.
- [117]: J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 13, 339–406.
- [118] A. M. Wright, T. W. Hayton, *Commun. Inorg. Chem.* **2012**, 33, 207–248.
- [119] E. Broclawik, A. Stępniewski, M. Radoń, *J. Inorg. Biochem.* **2014**, 136, 147–153.
- [120] C.-Y. Chiang, J. Lee, Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2005**, 44(24), 9007–9016.
- [121] J. L. Hess, H. L. Conder, Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2056–2063.
- [122] C.-H. Hsieh, R. B. Chupik, Y. Darensbourg, *Polyhedron* **2013**, 58, 151–155.
- [123] R. Wang, X. Wang, L. Li, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 9779–9785.
- [124] J. Conradie, K. H. Hopmann, A. Ghosh, *J. Phys. Chem.* **2010**, 114, 8517–8524.
- [125] P. Gosh, E. Bill, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2612–2618.
- [126] J. E. M. N. Klein, B. Plietker, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 1820–1824.

- [127] M. Wolf, P. Klüfers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2303–2312.
- [128] B. M. Aas, P. Klüfers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2313–2320.
- [129] L. Beyer, J. A. Cornejo, *Koordinationschemie – Grundlagen, Synthesen, Anwendungen*, Springer Spektrum, **2012**.
- [130] M. T. Beck, I. Nagypál, *Chemistry of complex equilibria*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 2. Auflage, **1990**.
- [131] A. E. Martell, R. J. Motekaitis, *Determination and use of stability constants*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage, **1992**.
- [132] H. M. Irving, M. G. Miles, L. D. Pettit, *Anal. Chim. Acta* **1967**, 38, 475–488.
- [133] J.-L. Burgot, *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2012**.
- [134] T. Solomon, *J. Chem. Educ.* **2001**, 78, 1691–1692.
- [135] A. E. Martell, R. M. Smith, *Critical stability constants Volume 1–5*, Plenum Press, New York, **1975–1982**.
- [136] W. Saenger, K. Lindner, *Angew. Chem.* **1980**, 92(5), 404–405.
- [137] W. Saenger, *Nature* **1979**, 279, 343–344.
- [138] J. E. Del Bene, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52(9), 4858–4866.
- [139] J. E. Del Bene, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1973**, 58(9), 3605–3608.
- [140] G. Schwarzenbach, H. Ackermann, P. Ruckstuhl, *Helv. Chim. Acta* **1949**, 32, 1175–1186.
- [141] K. Sawada, W. Duan, K. Satoh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 919–924.
- [142] M. Dhansay, P. Linder, *J. Coord. Chem.* **1993**, 28, 133–145.
- [143] M. Dhansay, P. W. Linder, R. G. Torrington, *J. Phys. Org. Chem.* **1990**, 3, 248–254.

- [144] R. J. Motekaitis, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1646–1651.
- [145] F. Cecconi, C. Ghilardi, A. Vacca, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 211–217.
- [146] D. Sanna, I. Bódi, T. Kiss, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3275–3282.
- [147] S. Lacour, V. Deluchat, B. Serpaud, *Talanta* **1998**, *46*, 999–1009.
- [148] P. Bulygó, T. Kiss, S. Boushina, *Polyhedron* **1997**, *16*(19), 3447–3454.
- [149] K. Sawada, T. Araki, T. Suzuki, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*(8), 1199–1204.
- [150] V. Deluchat, J.-C. Bollinger, C. Caullet, *Talanta* **1997**, *44*, 897–907.
- [151] K. Sawada, T. Aaraki, K. Doi, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2687–2688.
- [152] B. Spiess, E. Harraka, P. Laugel, *Polyhedron* **1987**, *6*(6), 1247–1249.
- [153] M. Jezowska-Bojczuk, T. Kiss, J. Barycki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 811–817.
- [154] A. A. El-Sherif, M. M. Shoukry, *J. Coord. Chem.* **2005**, *58*(16), 1401–1415.
- [155] E. Matczak-Jon, B. Kurzak, P. Kafarski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3627–3637.
- [156] V. Di Marco, M. Kilyen, T. Kiss, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2524–2532.
- [157] G. C. de Witt, P. M. May, G. Hefter, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *275–276*, 37–42.
- [158] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie – Eine Einführung*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 2. Auflage, **1988**.
- [159] S. Shova, G. Novitchi, V. B. Arion, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1789–1793.
- [160] E. R. Rumberger, L. N. Zakharov, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6531–6533.
- [161] M. Murugesu, K. A. Abboud, G. Christou, *Dalton Trans.* **2003**, 4552–4556.
- [162] Y. Inomata, T. Takeuchi, T. Moriwaki, *Bull. Chem.Soc. Jpn.* **1976**, *49*(6), 1568–1572.

- [163] W. Wesweiler, T. Westermann, *Chem.-Ing.-Tech.* **1989**, 61(7), 551–553.
- [164] R. Bagal, M. R. Daniels, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2008**, 47(8), 3318–3327.
- [165] K. S. Hagen, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5867–5869.
- [166] A. Martinsen, J. Songstad, *Acta Chem. Scand.* **1977**, A31, 645–650.